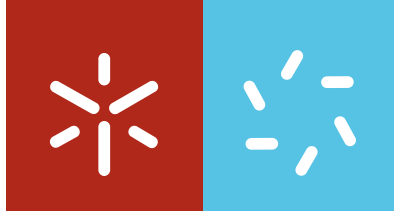


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Rui Miguel Sousa Magalhães

**Desenvolvimento de Poli(fluoreto de
vinilideno) poroso na fase β para
aplicações Biomédicas**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Rui Miguel Sousa Magalhães

**Desenvolvimento de Poli(fluoreto de
vinilideno) poroso na fase β para
aplicações Biomédicas**

Mestrado em Física: Formação Contínua de
Professores

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE, APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____

À minha Mãe
e à memória do meu Pai.

“Talvez não tenhamos conseguido fazer melhor
Mas lutamos para que o melhor fosse feito...
Não somos o que deveríamos ser,
Não somos o que iremos ser
Mas, graças a Deus, não somos o que éramos antes”.

Martin Luther King

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o contributo, directo ou indirecto, de algumas pessoas e venho, deste modo, registar o meu agradecimento.

Ao meu orientador, Professor Doutor Senentxu Lancero–Méndez, pelo empenho, dedicação, disponibilidade, espírito crítico e apoio demonstrados durante todo o processo.

À Professora Gabriela Botelho, agradeço a colaboração e disponibilidade prestada, assim como, o facultamento do laboratório de química para a realização dos ensaios termogravimétricos.

Ao Nelson Durães e ao Vítor Sencadas, em particular, e a todos os meus colegas de laboratório por todo o apoio e incentivo.

Aos meus amigos Antónia Ribeiro, Felisbela Pinto, Isabel Araújo e Nelson Oliveira pelo incentivo que sempre me deram para realizar este projecto na vida.

O meu agradecimento a todos.

Resumo

Com a descoberta, por Kawai, das propriedades piezoelétricas no Poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, na sua fase electroactiva β , há 30 anos, os investigadores têm tentado desenvolver inúmeras aplicações com este material, entre elas as aplicações médicas.

O potencial interesse da utilização deste material piezoelétrico advém da variação das cargas eléctricas superficiais quando são aplicadas solicitações mecânicas no material. Esta variação das cargas superficiais tem efeitos benéficos no tratamento de vários tecidos, como é o caso do tecido ósseo.

Assim, o objectivo deste trabalho é o processamento e a caracterização morfológica da microestrutura de um suporte poroso baseado em PVDF na fase β .

Para se obter a estrutura porosa foram utilizados dois métodos. Um método baseado na inserção de partículas de óxido de polietileno em soluções de PVDF, com várias concentrações em massa, que após a cristalização foram dissolvidas em água. Um outro método utilizado para se criar uma estrutura regular porosa foi baseado na introdução do polímero em malhas de poliamida, que após a cristalização foram dissolvidas em ácido nítrico.

Foi estudado o efeito da temperatura na cristalização do β – PVDF, com ensaios termogravimétricos, assim como o efeito da concentração do PVDF, com ensaios de viscosimetria.

Recorreu-se à microscopia óptica e electrónica de varrimento para realizar o estudo da evolução da microestrutura nas diversas condições de processamento, em cada um dos métodos.

Concluiu-se, com este trabalho, que a temperatura influencia a microestrutura e consequentemente a porosidade do polímero: quanto maior a temperatura de cristalização maior serão as esferulites do PVDF e, por conseguinte, menor será o tamanho do poro.

O método de obtenção de estruturas porosas com as partículas de PEO não mostra ser muito viável, devido à falta de homogeneidade e de interconexão entre os poros.

Com a utilização das malhas de poliamida conclui-se que se pode obter uma estrutura porosa tridimensional e com os poros interconectados adequada ao cultivo celular.

Abstract

With the discovery by Kawai, 30 years ago, of the piezoelectric properties of PVDF, several applications have been developed for this material including medical applications.

The potential interest of using this piezoelectric material comes from the variation of the surface electrical charges when mechanical solicitations are applied to the material. This variation of the surface charges has beneficial effects in the treatment of various tissues, such as the bone tissue.

The purpose of this work is the processing and morphological characterization of the microstructure of a porous scaffold based on β – PVDF.

Two methods were used in order to obtain a porous structure. One method is based on the insertion of various concentrations of particles of polyethylene oxide in the PVDF solutions. After crystallization of the polymer, the particles were dissolved in water. Another method used to create a regular porous scaffold is based on the introduction of the electroactive polymer in the polyamide mesh. The mesh is dissolved in nitric acid after crystallization.

The effect of temperature on the crystallization of β – PVDF was studied with thermogravimetric tests. Measurements of viscosity were used in order to evaluate the effect of the concentration of PVDF.

Optical microscopy and the scanning electronic microscopy were used to analyze the microstructure after the different processing conditions.

In this work it was determined that the crystallization temperature influences the microstructure and consequently the porosity of the polymer. In other words, higher the temperature of crystallization will promote larger PVDF spherulites of PVDF and smaller pore sizes.

The method of obtaining porous scaffolds with PEO didn't seem to be very viable due to lack of homogeneity and interconnection among the pre structure.

With the use of a polyamide mesh, it was concluded that an appropriate porous structure for cell culture can be obtained, with three-dimensional and interconnected pores.

Índice

1. Introdução	1
2. Revisão Literária.....	3
2.1 Engenharia dos Tecidos.....	3
2.2 Scaffolds	5
2.3 Poli (fluoreto de vinilideno).....	6
2.3.1 Nomenclatura.....	6
2.3.2 Características gerais	7
2.3.3 Estrutura molecular e estrutura cristalina	8
2.3.4 Fase β do poli(fluoreto de vinilideno).....	10
2.3.5 Interconversão entre as diferentes fases.....	12
2.3.6 Cristalização do poli(fluoreto de vinilideno) a partir da solução	13
2.4 Propriedades Electroactivas	13
2.4.1 Introdução – Piro, Piezo e Ferroelectricidade	13
2.4.2 Piezoelectricidade	14
2.4.3 Piroelectricidade.....	16
2.4.4 Ferroelectricidade	17
2.5 Técnicas de preparação de Scaffolds	18
2.6 Scaffolds de poli(fluoreto de vinilideno).....	19
3. Técnicas de Caracterização.....	21
3.1 Termogravimetria.....	21
3.1.1 Instrumentos.....	21
3.1.2 Análise cinética	23
3.1.3 Procedimento experimental	24
3.2 Viscosimetria.....	25
3.2.1 Instrumentos.....	25
3.2.2 Movimento de uma esfera num meio viscoso	25
3.2.3 Procedimento Experimental	27
3.3 Microscopia electrónica de varrimento	27
3.3.1 Componentes do Microscópio electrónico de varrimento	28
3.3.2 Princípios físicos.....	29
3.3.3 Procedimento Experimental	30

4. Processamento das Soluções Poliméricas.....	31
4.1 Processamento da solução de poli(fluoreto de vinilideno) com partículas de óxido de polietileno.....	31
4.1.1 Preparação das soluções com várias percentagens de óxido de polietileno.....	32
4.1.2 Preparação das soluções com partículas de óxido de polietileno a várias concentrações.....	32
4.1.3 Dissolução do óxido de polietileno	33
4.2 Preparação da solução de poli(fluoreto de vinilideno) com malhas de poliamida.....	34
4.2.1 Procedimento.....	36
4.2.2 Dissolução da poliamida	37
5. Apresentação e Discussão dos Resultados	38
5.1 Análise termogravimétrica	38
5.2 Viscosidades	43
5.2.1 Viscosidade do polímero a várias temperaturas.....	43
5.2.2 Viscosidade do polímero para várias concentrações.....	44
5.2.3 Velocidade de sedimentação	47
5.3 Amostras com a concentração de 20% em massa de poli(fluoreto de vinilideno) com partículas de óxido de polietileno	50
5.4 Amostras com 50% de massa de óxido de polietileno a várias concentrações de poli(fluoreto de vinilideno).....	54
5.5 Amostras de poli(fluoreto de vinilideno) em malhas de poliamida.....	58
5.5.1 Amostras da malha de poliamida	58
5.5.2 Resultados após dissolução da poliamida	60
5.5.3 Imagens SEM obtidas após dissolução da poliamida	61
6. Conclusões	69
7. Trabalhos Futuros	70
8. Referências Bibliográficas.....	71

Índice de Figuras

Figura 2. 1 – Representação esquemática do monómero VDF e da unidade repetitiva do PVDF	7
Figura 2.2 – Estrutura esferulítica do PVDF	9
Figura 2.3 – Esquematização dos tipos de conformação estáveis da ligação carbono – carbono.....	9
Figura 2.4 – Conformações mais estáveis para as diferentes fases do PVDF	10
Figura 2.5 – Representação da célula unitária da fase β	11
Figura 2.6 – Representação da conformação “trans planar” fase β	11
Figura 2.7 – Resumo dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF (T = temperatura; P = pressão e E = campo eléctrico).....	12
Figura 2.8 – Relação entre a simetria e as propriedades electroactivas dos materiais	14
Figura 2.9 – Ilustração do efeito piezoeléctrico: directo (a) e inverso (b)	15
Figura 2.10 – Fornecendo calor ao material, ele desenvolve uma variação de potencial eléctrico	16
Figura 2.11 – Curva de histerese para o β -PVDF.....	18
 Figura 3.1 – Diagrama em bloco de uma termobalança.....	22
Figura 3.2 – Diagrama de forças que actuam sobre uma esfera, quando cai no interior de um fluído.....	26
Figura 3.3 – Desenho esquemático da coluna do SEM.....	28
Figura 3.4 – Volume de interacção	30
 Figura 4.1 – Base inferior da prensa manual, base, com orifício.....	34
Figura 4.2 – Parte superior da prensa manual, êmbolo, onde se aplica a força	35
Figura 4.3 – Representação da actuação da prensa manual.....	35
Figura 4.4 – Representação da malha.....	36
Figura 4.5 – Esquema da colocação da malha.....	36
 Figura 5.1 – Percentagem de perda de massa em função do tempo para várias temperaturas constantes	38
Figura 5.2 – Factor de conversão α (DMF evaporado) em função do tempo	39
Figura 5.3 – Taxa de conversão da/dt vs tempo.....	39

Figura 5.4 – Ordem de reacção	40
Figura 5.5 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura ambiente	41
Figura 5.6 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura de 30 °C	41
Figura 5.7 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura de 40 °C	41
Figura 5.8 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura de 50 °C	41
Figura 5.9 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura de 60 °C	41
Figura 5.10 – Tamanho médio das partículas em função da temperatura de cristalização.....	42
Figura 5.11 – Viscosidade a várias temperaturas em função do tempo.....	43
Figura 5.12 – Viscosidade da concentração em massa de 20% de PVDF	44
Figura 5.13 – Viscosidade da concentração em massa de 21% de PVDF	44
Figura 5.14 – Viscosidade da concentração em massa de 22% de PVDF	45
Figura 5.15 – Viscosidade da concentração em massa de 23% de PVDF	45
Figura 5.16 – Viscosidade da concentração em massa de 24% de PVDF	45
Figura 5.17 – Viscosidade da concentração em massa de 25% de PVDF	46
Figura 5.18 – Viscosidade da concentração em massa de 26% de PVDF	46
Figura 5.19 – Viscosidade em função da concentração do PVDF, para o tempo inicial	47
Figura 5.20 – Velocidade de sedimentação em função da concentração em massa do polímero.....	48
Figura 5.21 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 40% em massa antes da remoção de PEO	50
Figura 5.22 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 5% em massa após remoção de PEO	51
Figura 5.23 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 10% em massa após remoção de PEO	51
Figura 5.24 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 20% em massa após remoção de PEO	51
Figura 5.25 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 30% em massa após remoção de PEO	51

Figura 5.26 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 40% em massa após remoção de PEO	51
Figura 5.27 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 50% em massa após remoção de PEO	51
Figura 5.28 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 80% em massa após a remoção de PEO	52
Figura 5.29 – Vista, em corte, de um pormenor da amostra com 80% em massa após a remoção de PEO	52
Figura 5.30 – Pormenor de um poro após remoção de PEO	53
Figura 5.31 – Imagem SEM, de superfície, do polímero com 22% em massa de PVDF	54
Figura 5.32 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 20% em massa de PVDF, sem PEO	55
Figura 5.33 – Imagem SEM, ampliada 300 x da amostra em corte com 20% em massa de PVDF, sem PEO.....	55
Figura 5.34 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 22% em massa de PVDF, sem PEO	55
Figura 5.35 – Imagem SEM, ampliada 300 x da amostra em corte com 22% em massa de PVDF, sem PEO.....	55
Figura 5.36 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 25% em massa de PVDF, sem PEO.....	55
Figura 5.37 – Imagem SEM ampliada 350 x da amostra em corte com 25% em massa de PVDF, sem PEO.....	55
Figura 5.38 – Poro ampliado 350 x, da amostra em corte com 25% em massa de PVDF, sem PEO.....	56
Figura 5.39 – Microestrutura, em superfície, da malha de poliamida de 80 μm	58
Figura 5.40 – Microestrutura, em superfície, obtida para a malha de poliamida de 150 μm com PVDF em 19% de massa	59
Figura 5.41 – Microestrutura, em corte transversal, da amostra da malha de poliamida de 150 μm com PVDF em 20% de massa	59
Figura 5.42 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 82/18, com 80 μm	61
Figura 5.43 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 82/18, com 80 μm	62
Figura 5.44 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 82/18, com 80 μm	62

Figura 5.45 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 82/18, com 80µm	63
Figura 5.46 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 80/20, com 150µm	63
Figura 5.47 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 80/20, com 150µm	64
Figura 5.48 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 80/20, com 150µm	64
Figura 5.49 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 78/22, com 150µm	65
Figura 5.50 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 78/22, com 150µm	65
Figura 5.51 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 78/22, com 150µm	66
Figura 5.52 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 77/23, com 80µm	67
Figura 5.53 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 77/23, com 80µm	67
Figura 5.54 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 77/23, com 80µm	68

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 – Massas para as diferentes percentagens de PEO	32
Tabela 4.2 – Diferentes relações de DMF/PVDF preparadas com 50% de PEO	33
Tabela 5.1 – Ordem de reacção.....	40
Tabela 5.2 – Velocidade de sedimentação	48
Tabela 5.3 – Percentagem de material dissolvido em ácido nítrico	60

Abreviaturas

DMA – Dimetilacetamida

DMF – Dimetilformamida

FDM – Fused deposition modeling

PCL – Poli(ε-caprolactona)

PEO – Óxido de polietileno

PVDF – Poli (fluoreto de vinilideno)

SEM – Microscopia electrónica de varrimento

VDF – Fluoreto de vinilideno

Símbolos utilizados

ρ – Massa volúmica

τ - Tempo

σ - Tensão mecânica

B – Campo magnético

d_{ij} – Coeficiente de piezoelectricidade

E – Campo eléctrico

E – Energia

E_c – Campo coercivo

F_g – Força Peso

F_{visc} – Força de viscosidade

g – aceleração gravítica

I – Impulsão

P – Polarização

R – Constante dos gases ideais

r – Raio da partícula

T – Temperatura

V – Potencial

V – Volume

v_{lim} – Velocidade de sedimentação

Z – Factor pré exponencial

α – Factor de conversão

η – Viscosidade

1. Introdução

Jacques e Pierre Curie confirmaram a existência do efeito piezoelétrico em cristais de quartzo, há cerca de cem anos. Esta classe de materiais, denominados piezoelétricos, tem a capacidade de gerar variações nas cargas eléctricas superficiais quando submetidos a solicitações mecânicas. Desde a sua descoberta, têm-se vindo a desenvolver inúmeras aplicações baseadas neste efeito. Estes materiais podem ser usados como biomateriais [1].

Diante de vários factos e comprovações a nível experimental, é razoável pensar-se na utilização destes materiais para a produção de implantes como um novo caminho para se estimular o processo de crescimento de tecidos [1].

Cargas e campos eléctricos têm efeitos benéficos no tratamento de vários tecidos como o osso, as cartilagens, a pele e os nervos cranianos e espinais [2]. Os biomateriais que possuem propriedades eléctricas oferecem a vantagem de poderem ser utilizados localmente de forma a estimular o tecido desejado [1].

Os desenvolvimentos conseguidos na área da engenharia de tecidos têm contribuído significativamente para diversos avanços no campo da Medicina Regenerativa [3]. Esta ciência interdisciplinar combina conhecimentos de diversas áreas, tão distintas como a Engenharia de Materiais, a Biologia, a Medicina e a Física, com o objectivo de desenvolver substitutos sintéticos para tecidos humanos. Para se atingir este objectivo utilizam-se, de uma forma genérica, combinações específicas de células e um material de suporte tridimensional com propriedades adequadas, gerando, deste modo, um material híbrido cujas características podem ainda ser moduladas através do sistema de cultura usado [4].

Apesar de já ter sido demonstrado que o poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, é um material biocompatível e que pode ser produzido na forma piezoelétrica, existem poucos estudos que exploram essas características na produção de implantes e suportes para aplicações na área da engenharia de tecidos [5].

A piezoelectricidade é uma propriedade presente, geralmente, em materiais no estado cristalino. Materiais biológicos ricos em colágeno, como o osso e o tendão, podem apresentar essa propriedade que, de alguma forma, seria responsável pela adaptação desses tecidos às solicitações mecânicas que o meio externo impõe. Tendo em consideração os indícios que há de que a piezoelectricidade exerce influência no crescimento ósseo, a utilização de materiais com esta característica como implante ósseo parece ser promissora [1].

O PVDF possui no mínimo quatro fases cristalinas conhecidas por α , β , γ e δ . Devido a este polimorfismo pouco comum entre os materiais poliméricos, o PVDF apresenta uma morfologia muito variada, que depende fortemente das condições de processamento. Contudo, a principal fase cristalina do PVDF é a β , pois esta apresenta propriedades ferro, piro e piezoeléctricas interessantes [6].

A presente dissertação tem como objectivo a produção e caracterização de um suporte poroso, electroactivo em fase β do poli(fluoreto de vinilideno).

2. Revisão Literária

Neste capítulo são apresentadas as características dos suportes porosos, as características e as propriedades do poli(fluoreto de vinilideno) na fase β , tais como os fenómenos da piezoelectricidade, da piroelectricidade e da ferroelectricidade. É apresentado, ainda, o estado da arte sobre as técnicas de preparação de *scaffolds*, nomeadamente com PVDF.

2.1 Engenharia dos Tecidos

A Engenharia dos Tecidos tem sido definida como uma aplicação dos princípios científicos para desenhar, construir, modificar e desenvolver tecidos vivos usando, separadamente ou combinados, biomateriais e células [7].

A referida engenharia consiste num conjunto de conhecimentos e técnicas para a reconstrução de órgãos e de tecidos, e destina-se a produzir substitutos viáveis para restauração, reconstrução e/ou melhoramento das funções dos tecidos e dos órgãos humanos. A técnica envolve o cultivo de células vivas, provenientes do paciente, que são cultivadas e desenvolvidas em laboratório, *in vitro*, sobre suportes (*scaffolds*) de polímeros. Esses suportes são classificados como biomateriais, ou seja, materiais compatíveis com a fisiologia do organismo do hospedeiro, podendo ser reabsorvido ou não [3].

Todo o implante colocado no organismo vivo sofre corrosão ou dissolução, interagindo de variadas formas com os tecidos ao seu redor não havendo, deste modo, material e inerte. Por outro lado, sabe-se que todo material estranho ao organismo vivo incita uma reacção inflamatória, cujo tipo e intensidade dependem de vários factores, entre os quais a composição química e física do material, o seu tamanho, a sua forma e as suas características de acabamento superficial [8].

Desde a descoberta das propriedades piezoeléctricas do PVDF, por Kawai há 30 anos atrás [6], os investigadores têm tentado aplicar este material numa larga gama de aplicações médicas.

O PVDF é um polímero que foi inicialmente utilizado como material de sutura nas cirurgias vasculares, e cujas vantagens sobre o polipropileno, foram demonstradas em estudos experimentais. O PVDF preserva a sua estabilidade mecânica com 92,5% da sua resistência original. Em contraste, as suturas de polipropileno perdem 46% da sua estabilidade por sofrerem oxidação [9]. Além disso, salienta-se a enorme extensibilidade do PVDF e a resistência ao deslizamento quando submetido a tensão, sendo menos susceptível a rupturas [9].

Os resultados da utilização do PVDF em forma de malha implantado na cavidade abdominal de um rato mostraram que a reacção inflamatória e o crescimento de tecido fibroso foram menores que os observados ao redor das malhas de polipropileno [5].

Foi demonstrado ainda que membranas de PVDF polarizadas, quando implantadas entre a cortical lateral do fémur de coelho e uma placa metálica, estimulam o crescimento ósseo [10].

O osso é um sistema dinâmico que exige constante estimulação mecânica para manter as suas propriedades e formas. *Scaffolds* projectados para reparação dos defeitos ósseos em locais onde há uma maior solicitação de carga necessitam de ser concebidos tendo em conta esses requisitos mecânicos [11] [12].

Existem vários materiais que têm a capacidade de estimular o crescimento de tecidos ósseos. Quanto ao mecanismo de acção, estes biomateriais podem ser classificados em: osteocondutores, osteogénicos, osteopromotores e osteoindutores [13].

A capacidade osteocondutora é atribuída ao material, geralmente inorgânico, que orienta a proliferação celular, permitindo a aposição de tecido ósseo originado de células osteoprogenitoras já existentes. Os biomateriais capazes de actuar separando tecidos com características distintas, como fibroblastos e osteoblastos são denominados de osteopromotores [13] [14].

A osteoindução é definida pela capacidade do material induzir células mesenquimais indiferenciadas a diferenciarem-se em osteoblastos. A influência desses materiais permite desenvolver tratamentos eficazes na cura de patologias e/ou distúrbios ósseos através da indução do processo de osteogénese. As fontes de energia eléctrica residem intrinsecamente dentro do osso (potenciais de repouso), podendo resultar do esforço aplicado principalmente nas células do colágeno, que agem como transdutores para converter a energia mecânica em eléctrica, gerando assim potenciais de repouso na ordem de microvolts. O significado biológico da piezoelectricidade constitui a parte mais importante dos fenómenos eléctricos que regulam a actividade das células constituintes do osso, que são induzidas por sequências bioquímicas, evento que causa uma série de modificações na permeabilidade da membrana celular [6]. Daqui se depreende o potencial interesse da utilização de materiais piezoeléctricos no âmbito da regeneração óssea [13].

2.2 Scaffolds

Scaffolds são matrizes temporárias para o crescimento ósseo que fornecem um ambiente específico e uma arquitetura para o desenvolvimento dos tecidos. A composição do material, bem como as suas características, são cruciais para o seu sucesso e devem ser concebidos altamente porosos, com poros abertos e interligados [7].

Em Engenharia dos Tecidos, as condições específicas a considerar para o material de um *scaffold* não têm consenso entre os investigadores e dependem da aplicação em particular, ou seja, dependem do tecido a ser reconstituído e do local a ser tratado [15]. No entanto, há algumas características que deve possuir o material de um *scaffold* que irá ser construído. Assim, um *scaffold* ideal deve ter as seguintes características [16]:

- Morfologia e porosidade

A tridimensionalidade e a porosidade, isto é, o tamanho do poro e a estrutura são factores importantes. A interconectividade entre os poros é altamente desejável, face ao seu isolamento. Os poros devem ser interligados para poder fluir o transporte de nutrientes e lixo metabólico [15]. Há uma falta de consenso quanto ao tamanho ideal dos poros para o crescimento celular, contudo, é aceite que depende do tecido que se pretende substituir [13]. Há autores que defendem que, no caso da regeneração óssea, o tamanho do poro varie entre os 200 a 400 μm [17], outros entre os 100 a 150 μm [18] e outros, ainda, de 100 a 350 μm [19];

- Biocompatibilidade

Quer o *scaffold* quer os seus produtos de degradação, já implantados ou na fase de degradação, não devem provocar nenhum efeito imunológico adverso ou toxicidade [13];

- Taxa de degradação controlada

Uma vez que os tecidos têm taxas de regeneração distintas, a taxa de degradação deve ser adaptada de forma a igualar a taxa do tecido regenerado, pois a resistência do material diminui à medida que ocorre a degradação do mesmo [13];

- Química de superfície adequada à ligação e proliferação celular

A maior parte dos tipos de células exigem a presença de um substrato adequado para manter a sua capacidade de proliferação e desempenharem funções

diferenciadas, por isso a aderência celular é o pré-requisito para novas funções celulares, tais como a disseminação, proliferação, migração e actividade biossintética. Portanto, as características de superfície dos materiais, como a sua topografia, química ou energia de superfície, desempenham um papel essencial na aderência celular sobre biomateriais. No entanto, é muito raro que um biomaterial com um bom conjunto de propriedades para um uso específico na área biomédica também possua as características de superfície necessárias para essa aplicação. Como consequência, resulta a necessidade que a maioria dos biomateriais têm em modificar a superfície de forma adquirirem características que permita uma adequada aderência celular [13];

- Propriedades mecânicas adequadas

Deve assegurar uma tensão adequada ao novo tecido, o que é particularmente importante para a revitalização de tecidos duros como o osso [13];

- Esterilização

Deve permanecer inalterado quando exposto a altas temperaturas, a vapor de óxido de etileno ou a radiação gama [13];

- Processamento

A estrutura deve ser mantida após a implantação. Em alguns, casos torna-se necessário o uso de um *scaffold* com uma geometria tridimensional exclusiva de forma a preencher um defeito irregular. O tecido regenerado deverá ter, portanto, a forma inicial do *scaffold* [13].

2.3 Poli (fluoreto de vinilideno)

Neste subcapítulo serão descritas as características mais importantes da fase β do poli(fluoreto de vinilideno), PVDF.

2.3.1 Nomenclatura

Encontra-se na literatura três formatos distintos para a nomenclatura das diferentes fases cristalinas apresentadas pelo PVDF. A mais comum é a representação através das letras gregas: α , β , γ e δ . Uma outra forma de representação consiste em atribuir numeração romana: II, I, III e IV, ou mesmo

algarismos arábicos: 2,1,3 e 4, havendo correspondência entre as fases nos três formatos em relação à ordem em que estão dispostos [20].

A única representação utilizada nos artigos publicados recentemente é a que recorre à utilização de letras gregas.

2.3.2 Características gerais

O monómero fluoreto de vinilideno (VDF), ilustrado na figura 2.1, foi sintetizado pela primeira vez no início do século passado. Este monómero é um gás a condições normais de pressão e temperatura sendo o seu ponto de ebulição de aproximadamente 85 °C.

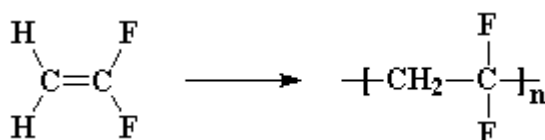


Figura 2. 1 – Representação esquemática do monómero VDF e da unidade repetitiva do PVDF

O fluoreto de vinilideno é relativamente estável e não há a necessidade de um inibidor químico para prevenir uma possível polimerização instantânea. A solubilidade do fluoreto de vinilideno é menor que 0,02g por cada 100g de água a uma temperatura de 25°C e 1 atm de pressão. É solúvel acima de 0,5g por 100g de solvente orgânico, como o etanol e o clorofórmio. Possui uma baixa toxicidade [23].

A síntese comercial deste monómero envolve reacções de pirólise gasosa. O polímero PVDF é preparado por reacção de adição, isto é, o polímero é formado por adição do monómero a outras unidades monoméricas. Esta reacção de polimerização é iniciada por uma substância formadora de radical livre e o monómero é adicionado a esse radical livre para formar uma cadeia de radicais livres crescente até que se obtenha uma elevada massa molecular, na ordem dos 10⁶ g/mol.

Do ponto vista tecnológico, as propriedades piezoeléctricas e ferroeléctricas presentes no PVDF têm feito deste um alvo de intensos estudos desde os anos sessenta [6].

É um material de particular interesse científico e tecnológico, uma vez que consegue combinar as características de um plástico com as de um elemento piezoeléctrico e piroeléctrico, além de apresentar uma excelente combinação de processabilidade, resistência mecânica, resistência a agentes químicos, leveza, moldabilidade, baixo custo de produção e de ser quimicamente inerte. É, relativamente aos materiais cerâmicos, flexível, de baixa densidade, aproximadamente 1,9 g/cm³, e

facilmente produzido na forma de filmes finos, enquanto os cerâmicos são quebradiços, rígidos e densos. São essas propriedades que qualificam o PVDF para as inúmeras aplicações tecnológicas [21] [22].

O PVDF apresenta um processo de relaxação e uma transição de fase. A relaxação ocorre por volta dos -34°C e é denominada por transição vítrea, a temperatura em que esta ocorre chama-se temperatura de transição vítrea, T_g . A transição de fase ocorre a uma temperatura mais elevada e é designada por temperatura de fusão, T_f , a qual se situa entre 165 e 189°C , uma vez que esta transição depende fortemente das condições de processamento e da fase cristalina presente no material [23].

2.3.3 Estrutura molecular e estrutura cristalina

O PVDF é um polímero semicristalino que cristaliza, geralmente, numa estrutura esferulítica. As esferulites são constituídas por um conjunto de lamelas que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum [25].

Na figura 2.2 está esquematizado uma esferulite e no destaque estão representadas duas lamelas, que constituem a região cristalina, entre as quais se localiza a região amorfa do material.

Em termos de descrição morfológica, de uma esferulite pode-se dizer que:

- É um arranjo esférico de cristais com uma aparência fibrosa;
- Os cristais são arranjos na direcção radial da esferulite na forma de lamelas com cadeias dobradas, sendo os eixos das cadeias perpendiculares ao raio da esferulite;
- As lamelas são paralelas ao eixo do núcleo, mas, quando começam a crescer, divergem, torcem e ramificam dando a forma radialmente simétrica à esferulite;
- O material não-cristalizável parece não difundir na frente dos cristais em crescimento; as esferulites resultantes consistem, portanto, em braços radiais de lamelas separadas por um material não-cristalizável; o material amorfo fica situado entre as lamelas [24].

Quanto à polaridade, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos eléctricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direcção das suas cadeias. Estes dipolos são formados pela diferença de electronegatividades entre os átomos de flúor e carbono.

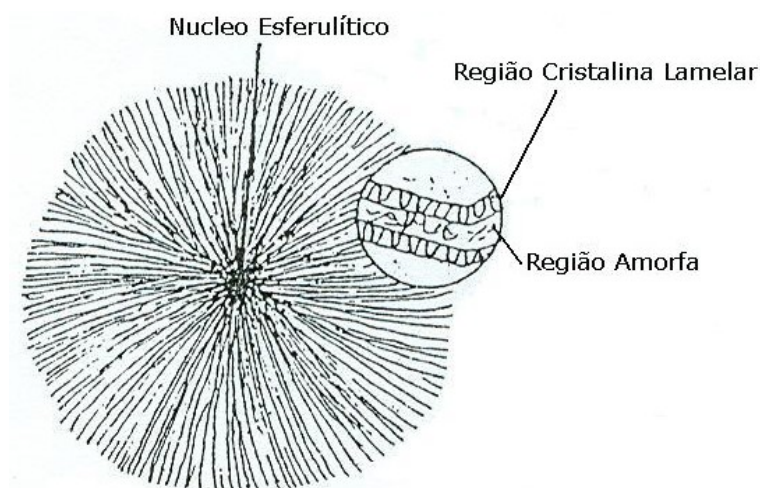


Figura 2.2 – Estrutura esferulítica do PVDF [25]

O pequeno raio atômico do flúor não oferece impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que favorece a ocorrência de diferentes tipos de conformações e, conseqüentemente, diferentes estruturas cristalinas. Os cristais presentes no polímero são os grandes responsáveis pela estabilização dos dipolos eléctricos formados no processo de polarização [26].

As moléculas do PVDF podem apresentar diferentes conformações. Estas referem-se ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia polimérica, os quais podem ser alterados por rotações das ligações químicas.

As possíveis conformações das ligações carbono-carbono são a conformação trans (T), a conformação cis⁺ (C) e a conformação cis⁻ (C⁻), as quais são esquematizadas na figura 2.3. Na figura 2.4, estão representados os arranjos moleculares das conformações das fases β , α e γ , respectivamente.

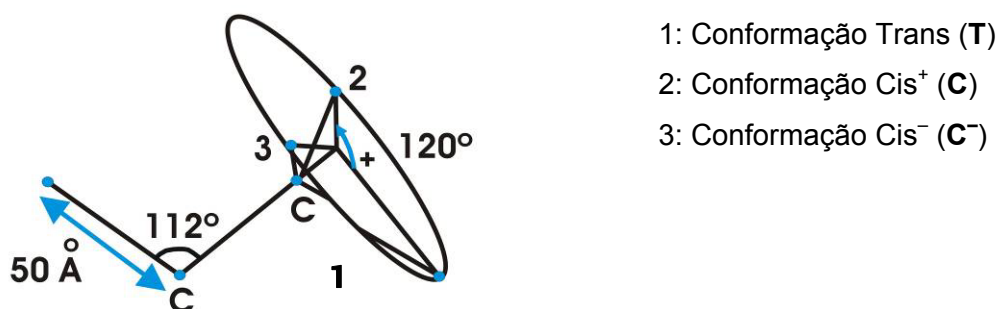


Figura 2.3 – Esquematização dos tipos de conformação estáveis da ligação carbono – carbono [27]

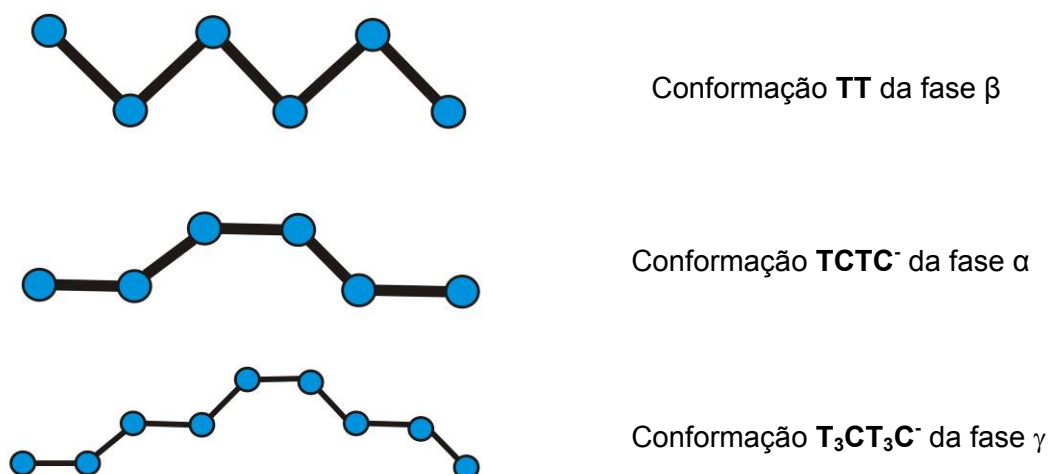


Figura 2.4 – Conformações mais estáveis para as diferentes fases do PVDF [27]

Transições estruturais entre as várias fases podem ocorrer dependendo dos métodos de processamento, do tratamento térmico e mecânico, da pressão e da polarização realizados no material [23].

2.3.4 Fase β do poli(fluoreto de vinilideno)

A fase β é o polimorfo que possui melhores propriedades electroactivas, sendo a mais desejável sob o ponto de vista tecnológico para aplicações como sensor, actuador e transdutor. Pode ser obtida por estiramento mecânico da fase α a temperaturas inferiores a 100°C e com razão de estiramento (relação entre o comprimento final e o inicial da amostra) maior ou igual a quatro [27] e pelo arrefecimento a partir do fundido.

A configuração desta fase caracteriza-se por todos os átomos de flúor estarem no mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogénio no outro, como o ilustrado na figura 2.5. Esta estrutura é a chave para as propriedades piezo e piroeléctricas apresentadas pelo material, pois o momento dipolar por monómero é bastante elevado ($7,0 \times 10^{-28}$ C.cm) e é essencialmente normal à direcção das cadeias poliméricas [28].

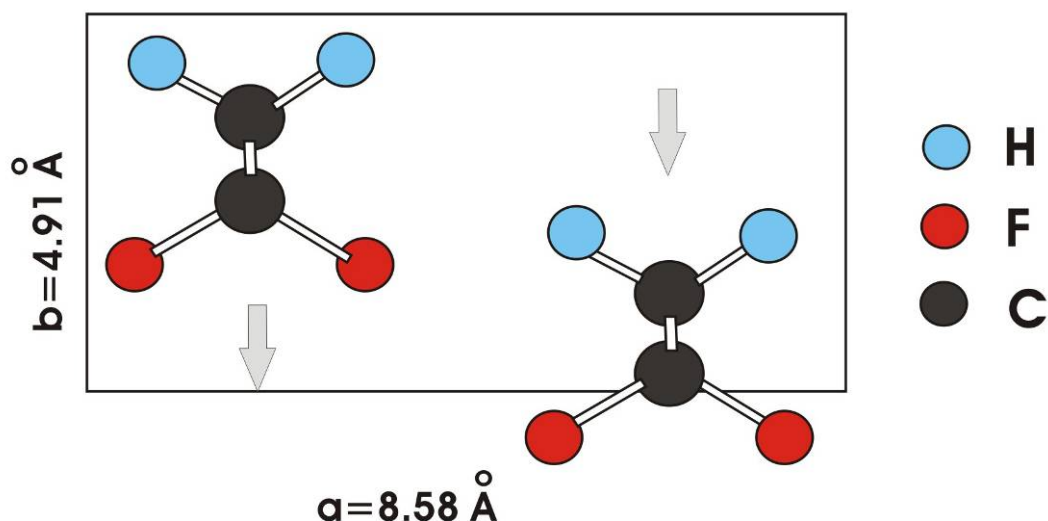


Figura 2.5 – Representação da célula unitária da fase β [29]

Na fase β , as cadeias possuem uma conformação “*all-trans*” planar do tipo zig-zag (TT), com um pequeno desvio na planaridade causado por uma deflexão de 7° entre as ligações carbono-flúor adjacentes [23].

A célula unitária desta fase é polar, constituída por duas macromoléculas numa estrutura ortorrômbica com dimensões $a=8,58\text{\AA}$, $b=4,91\text{\AA}$ e $c=2,56\text{\AA}$, ilustrado na figura 2.5, pertence ao grupo espacial $Cm2m$ apresentando uma densidade de $1,97\text{g/cm}^3$ e um valor de entalpia de fusão, ΔH_f de $103,4\text{ J/g}$ [4].

A figura 2.6 ilustra a configuração das cadeias do PVDF na fase β .

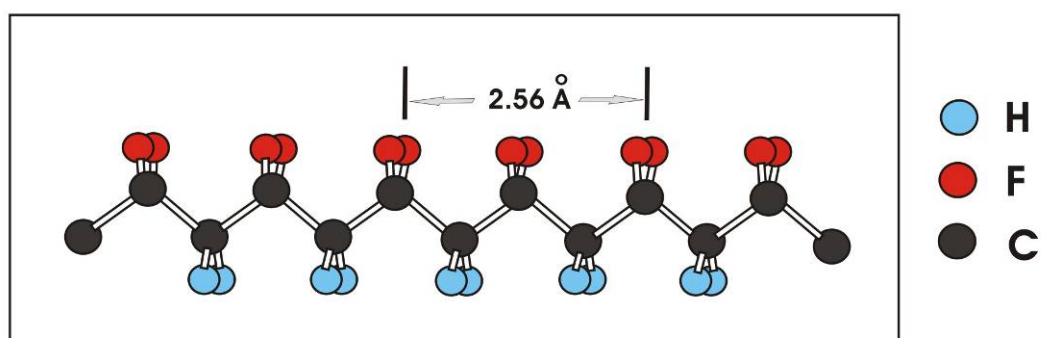


Figura 2.6 – Representação da conformação “trans planar” fase β [29]

2.3.5 Interconversão entre as diferentes fases

O PVDF pode ser obtido em várias formas cristalinas. No entanto, é possível converter, sob determinadas condições, uma fase em outra. Por exemplo, a fase β pode ser obtida a partir do α -PVDF por estiramento uniaxial ou biaxial dos filmes ou também pela aplicação de um campo eléctrico elevado ($E \geq 100$ MV/cm) [23].

É possível obter fase β directamente da solução quando a temperatura de cristalização é inferior a 70°C; para temperaturas de cristalização superiores a 120°C praticamente só se obtém fase α e a temperaturas de cristalização intermédias a estas, obtém-se uma mistura de fases $\alpha + \beta$ [30].

A figura 2.7 ilustra vários processos para a cristalização e interconversão que levam à obtenção da fase β do PVDF.

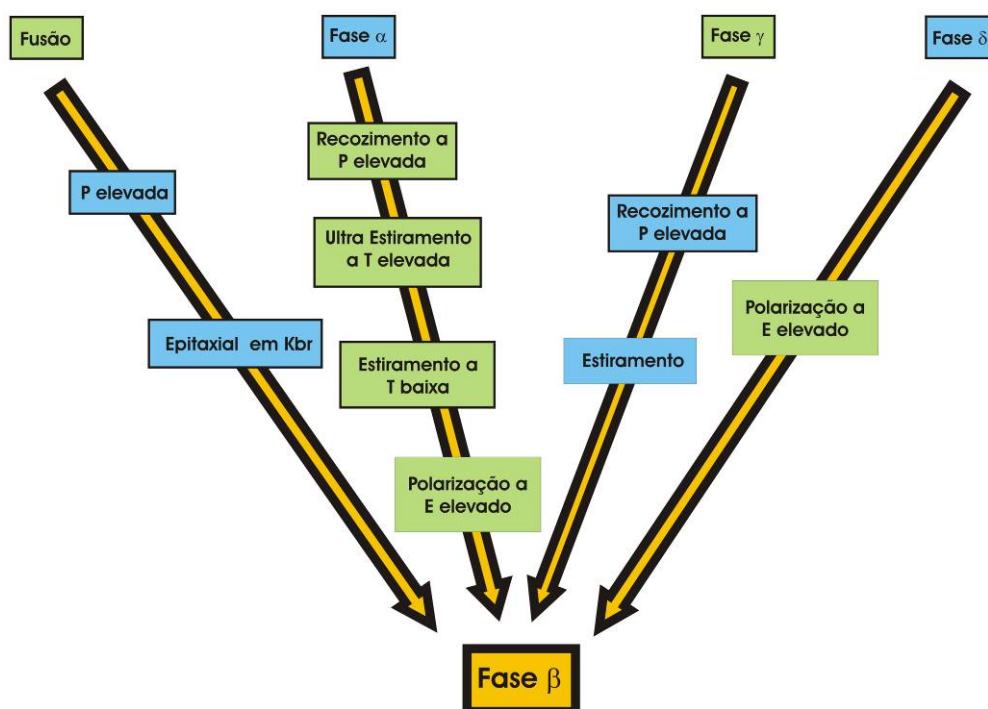


Figura 2.7 – Resumo dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF (T = temperatura; P = pressão e E = campo eléctrico) [31]

2.3.6 Cristalização do poli(fluoreto de vinilideno) a partir da solução

Gregório e Cestari [26] demonstraram que a cristalização de uma solução de PVDF com dimetilacetamida (DMA) pode ocorrer em qualquer uma das três fases α , β e γ ou numa mistura delas, sendo o tempo e a temperatura de cristalização que determinam a fase predominante.

A obtenção das fases α e β foi observada utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente do PVDF. Gregório Jr. [26] demonstrou que se a cristalização ocorrer a temperaturas inferiores a 70°C a amostra será praticamente composta por β -PVDF. Com o aumento da temperatura surge uma diminuição da fracção volumétrica da fase β e, conseqüentemente, um aumento da quantidade de fase α presente no filme polimérico. A percentagem de cristalinidade total permanece sempre entre 45 e 60%.

Os resultados obtidos em [26] evidenciam que o tipo de solvente utilizado não possui influência sobre o tipo de estrutura cristalina a obter, sendo os factores realmente determinantes, para a obtenção de uma determinada fase durante o processo de cristalização sobre um substrato amorfo, a temperatura e o tempo.

2.4 Propriedades Electroactivas

Neste subcapítulo irão ser descritas as propriedades electroactivas mais importantes do PVDF.

2.4.1 Introdução – Piro, Piezo e Ferroelectricidade

As propriedades eléctricas tais como a piro, a piezo e a ferroelectricidade estão intimamente associadas às estruturas cristalinas e químicas dos materiais [27].

Dos trinta e dois diferentes grupos de simetria em que os materiais cristalinos foram classificados, onze possuem centro de simetria e são designados por centrossimétricos. Os vinte e um que não possuem centro de simetria são chamados de não centrossimétricos [27].

Da classe dos não centrossimétricos, vinte exibem piezoelectricidade e destes apenas dez permitem a existência de piroelectricidade.

Uma vez que eles possuem um único eixo polar, estes cristais polares são espontaneamente polarizados na direcção desse eixo. A magnitude da polarização

espontânea e as variações eléctricas que ocorrem com a alteração da temperatura são designadas por efeito piroeléctrico.

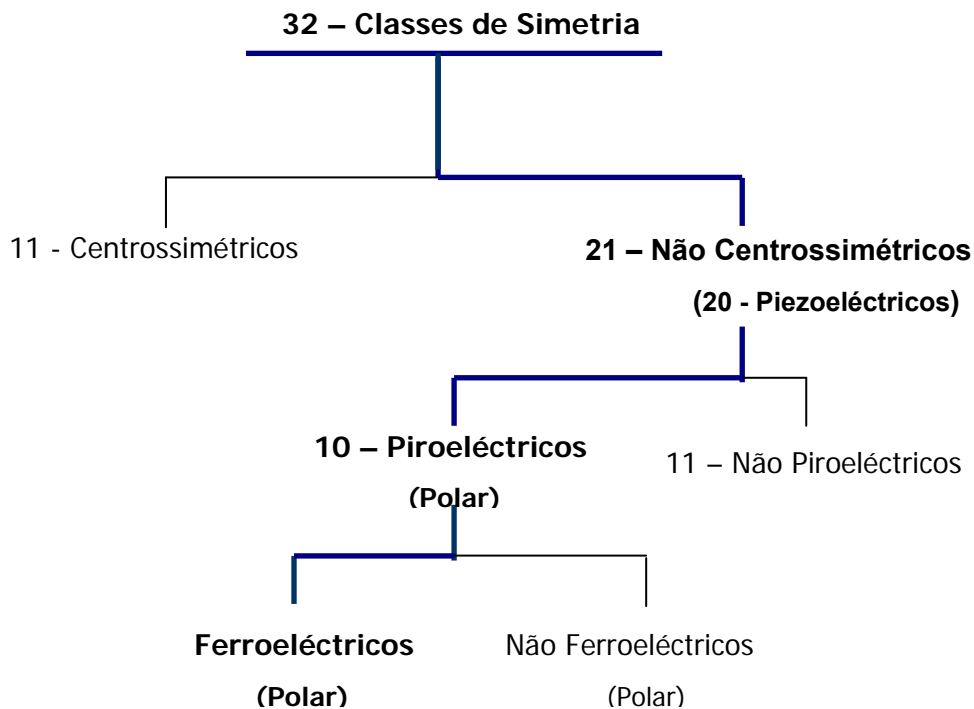


Figura 2.8 – Relação entre a simetria e as propriedades electroactivas dos materiais [27]

Nos piroeléctricos conhecidos como ferroeléctricos, a aplicação de um campo eléctrico externo consegue reverter a direcção da polarização espontânea. Assim, todos os ferroeléctricos são piroeléctricos, mas nem todos os piroeléctricos são ferroeléctricos. Muitos piroeléctricos são ambos ferroeléctricos e piezoeléctricos. Contudo, enquanto que todos os ferroeléctricos são piezoeléctricos, apenas alguns piezoeléctricos são ferroeléctricos [27].

A figura 2.8 ilustra a relação entre a simetria e as propriedades físicas dos materiais.

2.4.2 Piezoelectricidade

A primeira demonstração do fenómeno piezoeléctrico remonta a 1880, elaborado pelos irmãos Pierre e Jacques Curie. A sua experiência consistia em medir as cargas eléctricas que surgiam na superfície de cristais especialmente preparados (tais como o Quartzo, Turmalina, Topázio, etc.) quando sujeitos a uma pressão

mecânica. O efeito foi considerado como sendo uma descoberta de grande relevância pela comunidade científica, tendo sido apelidado de *Piezoelectricidade* [33].

A piezoelectricidade (que significa “electricidade gerada por pressão”) é a propriedade que alguns materiais dielétricos têm em desenvolver ou alterar a sua polarização quando submetidos a uma tensão mecânica.

Um material piezoelétrico desenvolve uma diferença de potencial, V , quando sujeito a uma força mecânica, figura 2.9. O aparecimento de V causada pela aplicação de uma força mecânica é denominada de piezoelectricidade e ao material dielétrico que exhibe este efeito chama-se piezoelétrico. A polarização eléctrica é directamente proporcional à tensão aplicada [27].

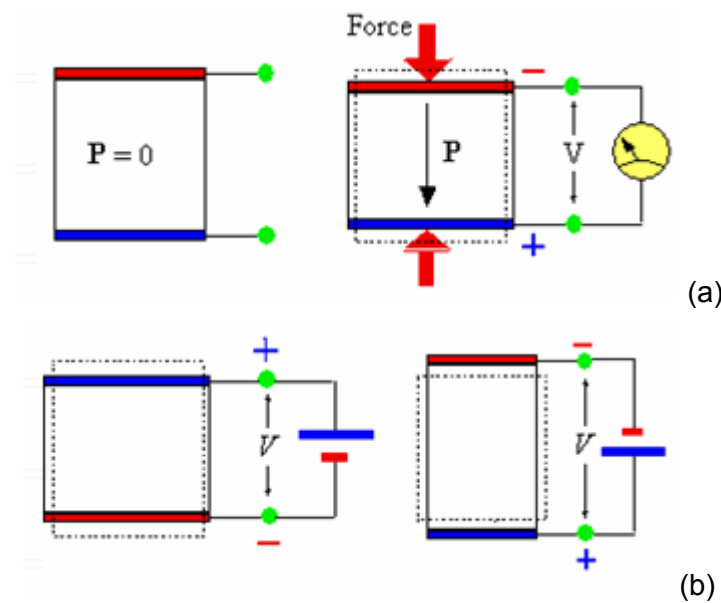


Figura 2.9 – Ilustração do efeito piezoelétrico: directo (a) e inverso (b)

A grandeza que mede esta propriedade eléctrica é designada de coeficiente piezoelétrico, d , e é definido por:

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_j} \right)_{E,T} \quad i,j = 1,2,3 \quad \text{Eq. 2.2}$$

onde P é a polarização, E é o campo eléctrico induzido pela tensão mecânica, σ , e T a temperatura a que o material se encontra.

Nos coeficientes piezoelétricos, d_{ij} , o primeiro índice define a direcção da polarização eléctrica aplicada ao material e o segundo a direcção da tensão mecânica [32].

Em suma, a piezoelectricidade e a piroelectricidade referem-se às modificações da polarização eléctrica em relação à tensão mecânica e à temperatura, respectivamente. Ambas dependem das propriedades dieléctricas do material, mas o efeito piroelétrico também depende das propriedades térmicas, enquanto o efeito piezoelétrico depende das propriedades elásticas do material.

2.4.3 Piroelectricidade

Um material que herda uma polarização espontânea e que varia com a temperatura, figura 2.10, devido à sua morfologia e estrutura química pertence à classe dos piroelétricos [27].

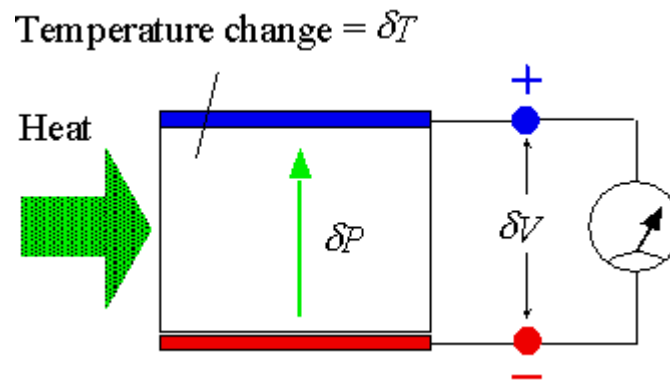


Figura 2.10 – Fornecendo calor ao material, ele desenvolve uma variação de potencial eléctrico

Se os dipolos estão alinhados de tal forma que a auto anulação não ocorra então o material exibe polarização espontânea. À variação da polarização com a temperatura dá-se o nome de piroelectricidade. A grandeza que mede esta propriedade eléctrica é chamada de coeficiente piroelétrico, p , e é definido por:

$$p = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde P é a polarização e T a temperatura.

Se a magnitude da polarização espontânea é dependente da temperatura então a sua variação depende de um efeito primário e secundário [27]. No efeito primário, a dimensão e a forma da amostra são mantidas constantes para evitar a contracção ou a expansão térmica. No efeito piroelétrico secundário é permitido à

amostra expandir ou contrair termicamente variando assim as dimensões desta. Assim, o efeito secundário piroelétrico é gerado por um efeito piezoelétrico. A separação destes efeitos é difícil e o efeito piroelétrico total observado é a soma destes dois factores [32].

2.4.4 Ferroelectricidade

Um material ferroelétrico é um material piroelétrico, que com a aplicação de um campo eléctrico pode inverter a direcção da polarização espontânea. As características mais importantes de um ferroelétrico incluem [27]:

- Uma curva de histerese eléctrica;
- Uma constante dielétrica geralmente elevada;
- A presença de uma polarização espontânea sem a presença de um campo eléctrico externo;
- Os parâmetros dielétricos que dependem da temperatura;
- Estruturas polares.

As primeiras indicações da ferroelectricidade do β -PVDF foram descobertas por Bergman *et al*, Nakamura e Wada [27]. No entanto, foi Buchman quem primeiro observou o fenómeno de reorientação dipolar no PVDF, medindo a corrente piroelétrica em função do campo eléctrico aplicado, E . A confirmação da ferroelectricidade do PVDF foi realizada por Furukawa mostrando a histerese do deslocamento eléctrico, D , em função de E [32].

A figura 2.11 ilustra a curva de histerese do deslocamento em função de E obtida para o β -PVDF por Wang *et al* [32].

Esta figura 2.11 retrata que o sentido de polarização é invertido quando o E atinge o valor do campo coercivo, E_c . Furukawa *et al* observaram que E_c aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura, sendo de 30 MV/m a 100°C e 180 MV/m a -100°C [32]. O tempo, τ , de rotação dos dipolos depende também de E , sendo descrito por:

$$\tau = BE^{-n} \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde B e n são constantes e E o campo eléctrico aplicado.

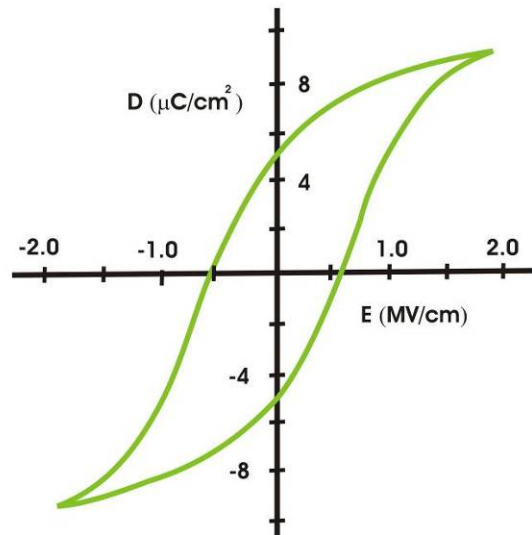


Figura 2.11 – Curva de histerese para o β -PVDF [32]

Experiências sobre a rotação dos dipolos revelaram que τ é da ordem de micro segundos para E da ordem de 100 MV/m [32].

É de salientar que na literatura se encontram valores que variam entre 20 e os 200 mC/m², referentes ao valor da polarização permanente, P , que o PVDF adquire após submetido a um processo de polarização [32].

2.5 Técnicas de preparação de Scaffolds

A Engenharia dos Tecidos tem atraído muitos investigadores e cirurgiões, pois aplica métodos da Engenharia e das Biociências para criar construções artificiais que façam a regeneração de tecidos, com a esperança de tratar os pacientes mais rapidamente e o menos doloroso possível [15].

O paradigma da Engenharia dos Tecidos é isolar células específicas, através de uma pequena biopsia, e fazê-las crescer num *scaffold* tridimensional, sob condições precisas e controladas, e implantá-las no paciente, com o novo tecido, onde o *scaffold* pode ser degradado com o tempo [15].

Suportes porosos têm sido preparados por diversas técnicas, para se obter uma morfologia adequada à Engenharia de Tecidos, que actualmente ainda são objecto de desenvolvimento. Entre várias técnicas podem-se destacar: *fiber bonding* [34], evaporação de solvente com adição e lixiviação de sal (*solvent casting* -

particulate leaching) [35], inversão de fases [36], injeção de gás [37], *fused deposition modeling (FDM)* [38], *freeze-dried* [39], entre outras.

O processo de evaporação de solvente com adição e lixiviação de sal mostra-se útil no processamento de suportes com aproximadamente 70 – 90% de porosidade e com diâmetro de poros variando entre 50 e 500µm. A porosidade pode ser controlada pela quantidade de sal adicionado e o tamanho dos poros pelo tamanho dos cristais de sal. A técnica permite uma boa reprodutibilidade, com interconexão dos poros [40].

Existem desvantagens nos processos de preparação de amostras porosas que requeiram o uso de solventes orgânicos. As técnicas de *casting* e inversão de fase podem deixar resíduos que influenciarão na cultura celular, além de impossibilitarem a inclusão de agentes farmacologicamente activos durante o processamento [41].

Na fabricação de fibras ou tubos por extrusão, são requeridas altas temperaturas podendo degradar o material gerando produtos e subprodutos tóxicos. A alta temperatura também é um factor desvantajoso quando o material está incorporado com outros materiais orgânicos, como os factores de crescimento [42].

Nos últimos anos, Dietmar W. Hutmacher, tem-se destacado mundialmente na preparação de fibras por fusão de poli(e-caprolactona), PCL, através da técnica de *fused deposition modeling (FDM)* gerando suportes porosos na forma de redes com arquitectura precisa à escala nanométrica [16] [38].

Desenvolver novas técnicas e aperfeiçoar as já desenvolvidas, continua a ser um importante objecto de estudo na utilização de polímeros em Engenharia de Tecidos.

2.6 Scaffolds de poli(fluoreto de vinilideno)

No que diz respeito ao desenvolvimento de estruturas porosas baseadas em PVDF para fins de cultura celular, pode dizer-se que é uma área muito pouco explorada. No entanto, têm-se vindo a desenvolver estruturas porosas com base neste mesmo material para fins de acumulação energética, nomeadamente electrólitos à base de polímeros microporosos usados em baterias de lítio [61], assim como se tem estudado o comportamento de misturas de polímeros, como é o caso da mistura PVDF com óxido de polietileno [61].

Na sua grande maioria, as misturas poliméricas são imiscíveis e, portanto, apresentam estrutura morfológica multifásica. Este tipo de mistura pode apresentar

diferentes estruturas morfológicas que dependem basicamente da composição da mistura, da tensão interfacial, das condições de processamento e das propriedades reológicas dos seus componentes. Normalmente, observa-se uma morfologia do tipo fase dispersa/matriz, quando um dos polímeros se encontra em baixa concentração [43]. Com o aumento da concentração da fase dispersa, as partículas tornam-se muito próximas e começam a coalescer, alcançando o ponto de percolação. Acima desta concentração, maiores teores do componente em menor concentração são incorporados à estrutura em percolação até ao momento em que ambos os componentes da mistura fazem parte de uma única estrutura. Esta estrutura morfológica é chamada de co-contínua, onde cada fase se apresenta de forma contínua e entrelaçada [44].

Chaput *et al* estudaram a co-continuidade do sistema PEO/PVDF-HFP e concluíram que há separação de fases, ou seja, são polímeros imiscíveis [45].

Jingyu *et al* demonstraram que PVDF, PEO e glicerina formam uma solução homogénea em DMF a temperaturas superiores a 70°C. Nesta solução, verificou-se a formação de estruturas porosas, mas onde o tamanho de poro não excedia os 20µm [36].

Como tal, no caso em estudo, tendo como base estas referências, e atendendo à finalidade deste trabalho, pode-se dizer que é de todo o interesse manter a separação de fases, uma vez que apenas é desejável a obtenção final de β -PVDF, sendo o PEO somente uma forma de se obter poros numa matriz de β -PVDF. Daí que o processamento seja feito à temperatura ambiente, de forma a evitar que o óxido de polietileno se eleve acima da temperatura, de transição vítrea pois, caso aconteça, as partículas do PEO poderão perder a forma e o tamanho desejados dos poros a obter.

3. Técnicas de Caracterização

Neste capítulo, irá ser apresentada uma breve descrição das principais técnicas experimentais utilizadas na elaboração deste trabalho, nomeadamente, ensaios termogravimétricos e ensaios de viscosimetria importantes na caracterização das várias relações de PVDF/DMF. Foi, também, utilizado o microscópio óptico e o electrónico de varrimento, SEM, para analisar a morfologia apresentada pelas amostras.

3.1 Termogravimetria

A análise gravimétrica provou ser um método fiável para investigar a estabilidade térmica de sistemas poliméricos [46].

Normalmente, a análise termogravimétrica dos dados não é directa. Os resultados obtidos na análise não podem ser convertidos directamente em características do material estudado. Na realidade, eles podem depender de factores como a geometria, a massa, a estrutura da amostra, a taxa de aquecimento e, até, do gás da atmosfera [46].

A cinética de um dado processo de natureza física (evaporação, sublimação, etc.) ou química (reação de decomposição, oxidação, etc.) pode ser avaliada por análise termogravimétrica, desde que estes processos envolvam variação de massa [47].

O estudo cinético pode ser conduzido de modo isotérmico ou dinâmico [46] [47].

Normalmente, as curvas são traçadas com a mudança de massa em percentagem, no eixo vertical, e com o tempo ou a temperatura, no eixo horizontal [46].

3.1.1 Instrumentos

Chama-se termobalança aos instrumentos usados na termogravimetria. Estes consistem numa microbalança de precisão, um forno controlado por um programador de temperatura e um registador. Note-se que a amostra é colocada dentro do forno e suspensa directamente na balança, como mostra a figura 3.1.

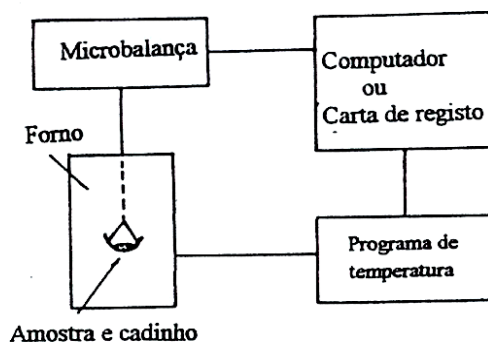


Figura 3.1– Diagrama em bloco de uma termobalança [47]

A microbalança deve registar, com rigor, a mudança da massa de uma amostra numa dada variedade de condições atmosféricas. A sensibilidade e o alcance da microbalança depende do modelo escolhido, mas, geralmente, é de ± 1 mg para uma amostra máxima de 100 mg [47].

O forno deve ter espaço para conter a amostra e o cadinho, numa zona quente de temperatura uniforme. A resistência de aquecimento do forno deve ser aplicada de um forma não indutiva, para evitar interações magnéticas, entre a resistência e a amostra, que podem provocar aparentes mudanças de massa [47].

As análises em termogravimetria podem ser executadas sob uma variedade de condições atmosféricas, que incluem a alta-pressão, o vácuo e a pressão atmosférica na presença de um gás inerte, corrosivo, oxidante ou redutor [47].

Os gases mais utilizados em análises termogravimétricas são o Ar, Cl₂, CO₂, HCN, H₂O, N₂, O₂ e SO₂. É usual purgar o ar da câmara da amostra, devido à composição relativamente complexa do ar [47].

A massa da amostra, o volume e a forma afectam as características da uma curva termogravimétrica. Para se obter a melhor configuração possível de amostra devem levar-se em conta certos factores [47]:

- i. as reacções exotérmicas e endotérmicas que ocorrem na amostra causam, na verdadeira temperatura da amostra, um desvio significativo da temperatura programada;
- ii. os gradientes térmicos são mais pronunciados para grandes massas de amostras, particularmente no caso de polímeros, onde as condutividades térmicas são muito baixas;

- iii. a evolução dos gases da amostra depende da natureza do ambiente que envolve as partículas individuais, o que é, de alguma forma, determinado pelo tamanho da amostra em estudo.

3.1.2 Análise cinética

A termogravimetria pode ser usada para investigar a cinética das reacções químicas numa grande gama de materiais, incluindo os polímeros. Para se conhecerem os parâmetros da cinética das reacções químicas, as duas abordagens que podem ser utilizadas são os métodos isotérmicos e os métodos não – isotérmicos (dinâmicos) [46].

Na realização de um ensaio isotérmico, a amostra é levada rapidamente a uma temperatura predeterminada, onde o computador regista o comportamento do sistema em função do tempo. No caso de polímeros, a morfologia da amostra e a sua estrutura podem mudar durante o aquecimento preliminar, no ensaio isotérmico. As mudanças iniciais na estrutura são, a maior parte das vezes não controladas e a sua ocorrência complica a análise das curvas isotérmicas [46].

De forma a controlar a progressão da reacção pode definir-se a conversão α , num processo em que há variação de massa como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde m_0 , m e m_f são as massas inicial, actual e final envolvidas no processo [46] [48].

A expressão para a taxa de conversão (a taxa de perda de peso), $d\alpha/dt$, para ensaios isotérmicos, a uma determinada temperatura T , pode ser expressa por [46] [48]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde a função da conversão, $f(\alpha)$, é função característica que depende do mecanismo da decomposição do processo. $k(T)$ é uma constante e é definida como função da temperatura e a sua dependência é explicada pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = Z.\exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde Z é o factor pré-exponencial (muitas vezes chamado o factor frequência) (s^{-1}), E é a energia de activação (kJ/mol), T é a temperatura absoluta da amostra (K) e R é a constante do gás (8,3136 J.mol⁻¹.K⁻¹) [46] [48].

Na sua forma mais comum, para um processo simples de degradação térmica do polímero, a função conversão – dependência $f(\alpha)$ pode ser escrita como:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde n é a ordem da reacção degradação [46] [48].

A equação 3.2 é escrita geralmente como [46]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad \text{Eq. 3.5}$$

Aplicando o logaritmo obtém-se [46]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Z) + n \cdot \ln(1 - \alpha) - \frac{E}{R.T} \quad \text{Eq. 3.6}$$

No caso de degradação isotérmica, a temperatura é uma constante durante o processo. Assim, a curva do gráfico $\ln(d\alpha/dt)$ vs $\ln(1-\alpha)$ permite-nos determinar a ordem n da reacção, pelo declive da recta [46].

3.1.3 Procedimento experimental

Os ensaios isotérmicos de termogravimetria, TGA, foram efectuados no equipamento Rheometric Scientific TG1000, numa atmosfera de Argon.

As temperaturas utilizadas foram de 20, 30, 40, 50 e 60 °C.

Para a preparação das amostras a ser medidas, o polímero PVDF foi dissolvido em N,N – dimetilformamida, DMF, numa concentração inicial de 20% de PVDF.

Após a dissolução do polímero, com uma pipeta, introduziu-se uma amostra de 100 µL num cadinho e este foi introduzido numa microbalança para o ensaio a temperatura constante, entre 20 a 60 °C.

Quando o sistema atinge a temperatura seleccionada, o valor da massa da amostra foi registado em função do tempo.

3.2 Viscosimetria

No escoamento de fluídos, devido à resistência que as moléculas do mesmo oferecem ao seu movimento relativo, há acção de forças dissipativas. A viscosidade é a propriedade do fluído que caracteriza esse atrito interno. É uma característica de cada fluído e é quantificada pelo coeficiente de viscosidade η .

Devido à acção da viscosidade, quando um corpo se move num fluído, uma película do fluído adere à sua superfície e as forças de viscosidade entre as moléculas dessa película e as moléculas do fluído, à sua volta, oferecem resistência ao movimento do corpo [49].

No Sistema Internacional, a unidade de viscosidade η é pascal segundo, Pa.s. Apesar disso, esta unidade é pouco utilizada. A unidade de viscosidade mais usada é poise, P, em homenagem ao fisiologista francês Jean Poiseuille [49]. Dez poise são iguais a um pascal segundo, Pa.s, fazendo um centipoise, cP e um milipascal segundo, mPa.s, idênticos [50].

3.2.1 Instrumentos

O viscosímetro consiste num aparelho que mede a viscosidade das soluções. A medição da viscosidade é realizada a partir da rotação de um fuso, eixo vertical, que gira dentro da solução polimérica. Conforme os valores da viscosidade da solução usa-se o fuso que melhor se adequa a esta operação.

Viscosímetro rotacional, mede a viscosidade através da medição do torque necessário para girar um fuso submerso num fluído a uma velocidade de rotação constante. O torque é proporcional à viscosidade.

A velocidade de rotação do fuso deve ser seleccionada de acordo com a solução a medir.

3.2.2 Movimento de uma esfera num meio viscoso

Quando um corpo esférico cai, sob a acção do seu peso, no interior de um fluído viscoso, fica sujeito à acção simultânea de três forças: o peso, a impulsão e a força de viscosidade que, de uma forma geral, está relacionada com a velocidade a que o corpo se desloca, como mostra a figura 3.2. A força de viscosidade é dada pela Lei de Stokes [51] [52].

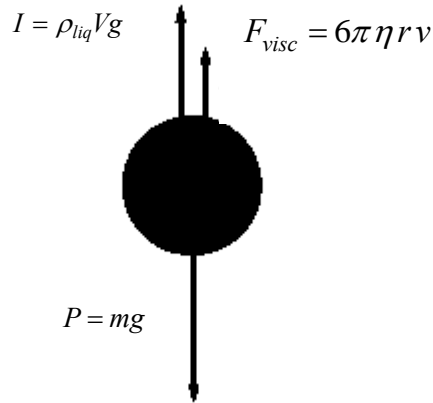


Figura 3.2 – Diagrama de forças que actuam sobre uma esfera, quando cai no interior de um fluido

Força peso: $F_g = mg = \frac{4}{3} \pi g \rho_{corpo}$ Eq. 3.7

Impulsão: $I = \rho_{liq} V g = \frac{4}{3} \pi r^3 g \rho_{liq}$ Eq. 3.8

Força de viscosidade: $F_{visc} = 6\pi \eta r v$, Eq. 4.9

onde r representa o raio do corpo esférico, η a sua viscosidade e v a velocidade instantânea.

Dependendo das características do fluido duas situações limite podem acontecer:

- (i) o movimento dá-se em regime laminar;
- (ii) o movimento dá-se em regime turbulento.

Em ambos os casos atingir-se-á um estado de movimento em que a velocidade de queda é constante (velocidade limite). Isto acontece porque a força de viscosidade que se opõe ao movimento aumenta com o crescimento da velocidade do corpo no interior do fluido [51] [52].

O equilíbrio das forças ocorre para [51] [52]:

$$v_{lim} = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} g (\rho_{esfera} - \rho_{liq})$$
 Eq. 3.10

Este formalismo será usado no cálculo da velocidade de sedimentação.

3.2.3 Procedimento Experimental

Os ensaios de viscosimetria foram realizados com um viscosímetro rotacional, VISCO STAR PLUS, da Viscolab, e utilizou-se um fuso L4 com 100 rotações por minuto.

Para os ensaios de viscosimetria com temperatura, o polímero de PVDF foi dissolvido em DMF, numa concentração inicial de 20% de PVDF.

Após a dissolução do polímero, transferiu-se a solução para o tubo do viscosímetro, que estava em banho-maria, onde se mediu e registou a viscosidade a várias temperaturas, entre a temperatura ambiente e os 60 °C.

Para ensaios de viscosimetria a várias concentrações, o polímero de PVDF foi dissolvido em DMF com concentrações entre 20% a 26% de PVDF.

Após a dissolução do polímero, transferiu-se a solução para o tubo do viscosímetro, onde se mediu e registou a viscosidade.

3.3 Microscopia electrónica de varrimento

O microscópio electrónico de varrimento é um poderoso instrumento que permite a observação e a caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos e de superfícies [53]. É uma técnica não destrutiva e relativamente rápida.

A sua aplicação tem carácter multidisciplinar, estendendo-se desde a caracterização microestrutural de materiais até às aplicações em Medicina e Biologia [53].

Os motivos que tornaram o SEM num dos instrumentos mais versáteis para a observação e a análise de características microestruturais de materiais são [51]:

- Facilidades operacionais de utilização:

- i) a possibilidade de utilizar amostras de grandes dimensões (volumes na ordem do cm³);

- ii) a exigência da preparação reduzida ou nula das amostras;

- A qualidade da informação que é possível obter:

- i) permite a observação, com elevada resolução, e numa vasta gama de ampliações, de amostras com superfícies bastante irregulares e topografia complexa;

- ii) obtenção de grande quantidade de informação acerca das características da amostra, utilizando os diversos tipos de sinais obtidos a partir da interacção do feixe de electrões com a superfície da amostra.

3.3.1 Componentes do Microscópio electrónico de varrimento

O microscópio electrónico de varrimento, descrito na figura 3.3, é constituído fundamentalmente por [54]:

- um canhão electrónico que produz um feixe de electrões com uma energia cinética, de algumas centenas de eV a dezenas de keV, seleccionada em função dos fenómenos e/ou características da amostra e do modo de observação;
- um sistema óptico electromagnético, constituído por um conjunto de lentes convergentes, que permite a obtenção, ao nível da amostra, de um feixe de diâmetro muito reduzido e que pode, em alguns equipamentos avançados, atingir o valor de um nanómetro;
- dois conjuntos de bobines deflectoras que permitem a deflecção do feixe electrónico de forma a efectuar o varrimento da região de interesse;
- uma platina que suporta a amostra e possibilita o seu deslocamento por rotação e inclinação e translação, segundo os três eixos;
- um conjunto de detectores adaptados aos diferentes modos de observação.

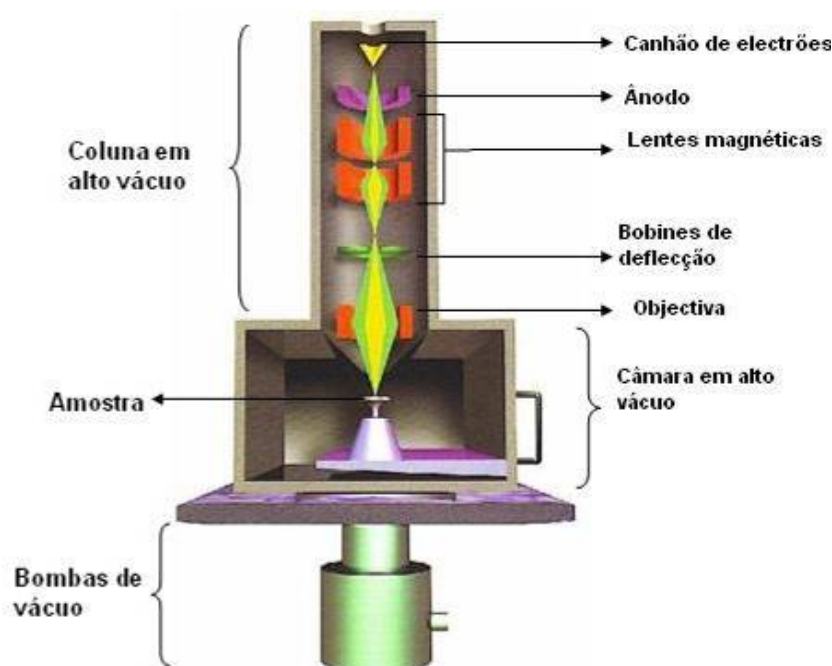


Figura 3.3 – Desenho esquemático da coluna do SEM [54]

As condições de alto vácuo são asseguradas por um conjunto de uma bomba rotativa e de uma bomba difusora [54].

3.3.2 Princípios físicos

O princípio de funcionamento do SEM baseia-se no varrimento da superfície duma amostra por um feixe electrónico focado [54].

As amostras a observar no microscópio electrónico de varrimento devem respeitar algumas condições [54]:

- serem estáveis nas condições de alto vácuo (10^{-4} Pa) em que são observadas;
- possuírem boa condutividade eléctrica superficial, o que pode requerer a aplicação de um revestimento condutor, normalmente a ouro ou a carbono;
- terem estabilidade física e química nas condições de observação, ou seja, na interacção com o feixe electrónico.

A versatilidade do SEM para o estudo de amostras sólidas deriva, em larga medida, da grande variedade de interacções que podem ocorrer entre o feixe de electrões e a amostra [54].

Em princípio, todas estas interacções podem ser usadas para obter informação sobre a natureza da amostra, no que se refere à forma, composição, estrutura cristalina, estrutura electrónica, campo eléctrico interno, campo magnético, etc.

A região onde o feixe de electrões interacciona com a amostra, depositando energia e produzindo formas de radiação secundária que se vão medir, é conhecida como *volume de interacção* (figura 3.4) [54] [55].

A elevada eficiência e baixo ruído dos sistemas de detecção de electrões secundários permitem a obtenção de imagens de boa qualidade, com ampliações até 200 000x. Além disso, justificam que as imagens de electrões secundários constituam o modo de observação mais corrente em microscopia electrónica de varrimento [56] [57].

Os electrões retrodifundidos fornecem informações sobre o contraste, as variações microscópicas da composição química e a topografia [56] [57].

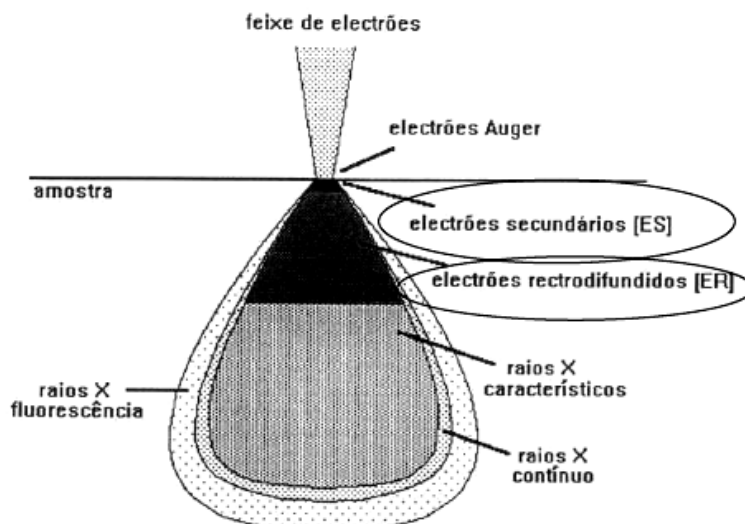


Figura 3.4 – Volume de interacção [55]

3.3.3 Procedimento Experimental

As imagens de SEM foram obtidas num microscópio Leica Cambridge S360 com a energia de 15kV.

Para a obtenção das imagens na direcção da espessura do material foi necessário colocar a amostra dentro de um banho de azoto e aí permanecer por 10 minutos, tempo este suficiente para que o filme atingisse uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea. Posteriormente, retirou-se a amostra do banho e quebrou-se rapidamente a amostra. De seguida, as amostras foram revestidas com ouro, para as tornar boas condutoras eléctricas superficialmente. Com este procedimento foi possível visualizar a microestrutura real do material sem que esta fosse deformada pela acção de corte da amostra.

4. Processamento das Soluções Poliméricas

Neste capítulo, serão descritos os procedimentos utilizados para a obtenção da solução de DMF/PVDF com as partículas de PEO e com as malhas de poliamida.

Para se criar uma estrutura porosa tridimensional e com poros interconectados entre si utilizou-se dois métodos. Um consiste na inserção de partículas de óxido de polietileno no polímero e outro na inserção do polímero em malhas de poliamida. Os poros serão criados após a dissolução das partículas de PEO com água e da malha com ácido nítrico.

Em ambos os casos o polímero de poli(fluoreto de vinilideno) será processado em fase β pois a temperatura de processamento e cristalização é à temperatura ambiente. Logo, inferior à temperatura de 70 °C o que permite ter a certeza que está em fase β [26].

4.1 Processamento da solução de poli(fluoreto de vinilideno) com partículas de óxido de polietileno

As soluções poliméricas foram produzidas a partir de uma solução da resina de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com o nome comercial *Solef 1010* comercializada pela *Solvay*, em N,N – dimetilformamida (DMF) comercializada pela *Merck*.

Um copo contendo o preparado DMF/PVDF foi colocado sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética, da marca *Agimática - E*, numa câmara fechada com exaustão, à temperatura ambiente, durante 200 minutos. Esse tempo foi suficiente para que todos os grânulos de polímero fossem completamente dissolvidos pelo DMF.

O controlo da velocidade de agitação é importante, pois se esta for demasiado elevada faz com que se formem bolhas de ar na solução que depois são difíceis de eliminar. Estas bolhas vão provocar defeitos nas soluções, pois aumentam o número de poros de uma forma não controlada. Para uma velocidade de agitação demasiado lenta, os grãos da resina aglomeram-se e, por sua vez, o tempo de dissolução torna-se maior. Uma velocidade de agitação ideal localiza-se no intervalo compreendido entre as 60 e as 100 rotações por minuto.

4.1.1 Preparação das soluções com várias percentagens de óxido de polietileno

De forma a saber-se qual a percentagem mais indicada de partículas de óxido de polietileno, PEO, elaboraram-se amostras de DMF/PVDF com a concentração de 80/20 [6] [34] com várias percentagens.

As massas e as percentagens de PEO são apresentadas na tabela 4.1:

% PEO	$m \text{ (PEO)} \pm 0,0001 \text{ g}$
5	0,1000
10	0,2000
20	0,4000
30	0,6000
40	0,8000
50	1,0000
80	1,6000

Tabela 4.1 – Massas para as diferentes percentagens de PEO

O procedimento utilizado na preparação das amostras com diferentes percentagens de PEO foi:

1. Mediu-se, numa balança, $2,000 \pm 0,0001 \text{ g}$ de massa de PVDF;
2. Mediu-se, com uma pipeta, $8,0 \pm 0,05 \text{ mL}$ de volume de DMF;
3. Juntou-se à mistura, no *gobelé*, um agitador magnético e selou-se com parafilme de modo a evitar a volatilização do DMF. De seguida, colocou-se numa placa de agitação magnética dentro de uma *hotte*;
4. Mediu-se a massa de óxido de polietileno, na percentagem pretendida, e adicionou-se à mistura após a dissolução completa do PVDF;
5. Transferiu-se a mistura, após o PEO estar homogeneizado na solução, para uma caixa de Petri, onde se deixou cristalizar e evaporar o solvente, durante trinta dias, à temperatura ambiente.

4.1.2 Preparação das soluções com partículas de óxido de polietileno a várias concentrações

Foram elaboradas amostras com 50% em massa de partículas de óxido de polietileno para várias relações de DMF/PVDF.

Assim, prepararam-se amostras com concentração de 80/20 até à concentração de 74/26. Para tal, mediu-se a massa de PVDF e de PEO e o volume de DMF de acordo com a tabela 4.2:

Relação DMF/PVDF	m (PVDF) $\pm 0,0001$ g	V (DMF) $\pm 0,05$ mL	m (PEO) $\pm 0,0001$ g
80/20	2,0000	8,0	1,00
79/21	2,1000	7,9	1,05
78/22	2,2000	7,8	1,10
77/23	2,3000	7,7	1,15
76/24	2,4000	7,6	1,20
75/25	2,5000	7,5	1,25
74/26	2,6000	7,4	1,30

Tabela 4.2– Diferentes relações de DMF/PVDF preparadas com 50% de PEO

O procedimento utilizado na preparação das amostras com diferentes relações de DMF/PVDF com 50% em massa de PEO foi:

1. Mediu-se, numa balança, a massa de PVDF, para a concentração pretendida;
2. Mediu-se, com uma pipeta, o volume de DMF, para a concentração pretendida;
3. Juntou-se à mistura, no *gobelé*, um agitador magnético, e selou-se com parafilme de modo a evitar a volatilização do DMF. De seguida, colocou-se numa placa de agitação magnética dentro de uma *hotte*;
4. Mediu-se a massa de óxido de polietileno, na percentagem de 50% em massa, e adicionou-se à mistura após a dissolução completa do PVDF;
5. Transferiu-se a mistura, após o PEO estar homogeneizado na solução, para uma caixa de Petri, onde se deixou cristalizar e evaporar o solvente, durante trinta dias, à temperatura ambiente

4.1.3 Dissolução do óxido de polietileno

Para a eliminação do PEO e observação da estrutura porosa as amostras foram colocadas em diferentes *gobelés*, etiquetados, submersas em água destilada, durante 20 dias, dos quais ao fim de cada 7 dias a água foi substituída.

4.2 Preparação da solução de poli(fluoreto de vinilideno) com malhas de poliamida

Após a preparação das soluções de PVDF nas várias relações, pelo processo já descrito anteriormente, no item 4.1.2, fez-se passar a solução para o interior das malhas de poliamida, com o auxílio de uma prensa manual, que foi desenhada no âmbito deste trabalho.

A prensa manual é constituída por uma base, onde assenta a malha, e por um êmbolo.

A base é constituída por uma parte cilíndrica oca, de 60 mm de altura, com um diâmetro interno de 25 mm e um diâmetro externo de 40 mm. Dentro deste cilindro tem um suporte para a malha que se encontra a 25 mm em relação à base de apoio. Este cilindro está assente sobre uma base de apoio quadrada com o lado de 125 mm. Existe, também, um orifício na parte inferior do cilindro para permitir que o polímero saia e não se crie uma pressão quando pressionado o êmbolo.



Figura 4.1 – Base inferior da prensa manual, base, com orifício

O êmbolo consiste num cilindro maciço com um diâmetro de 25 mm e uma altura de 35 mm. Está fixo numa base quadrada com 157,5 mm.

De forma a obrigar a solução de PVDF a passar pela malha é aplicada uma força no êmbolo.

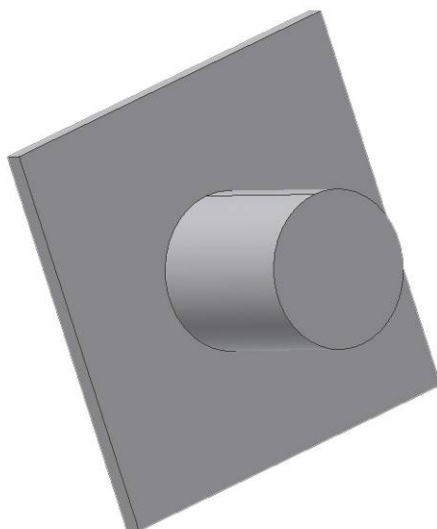


Figura 4.2 – Parte superior da prensa manual, êmbolo, onde se aplica a força

Ou seja, vai actuar da seguinte forma, figura 4.3:

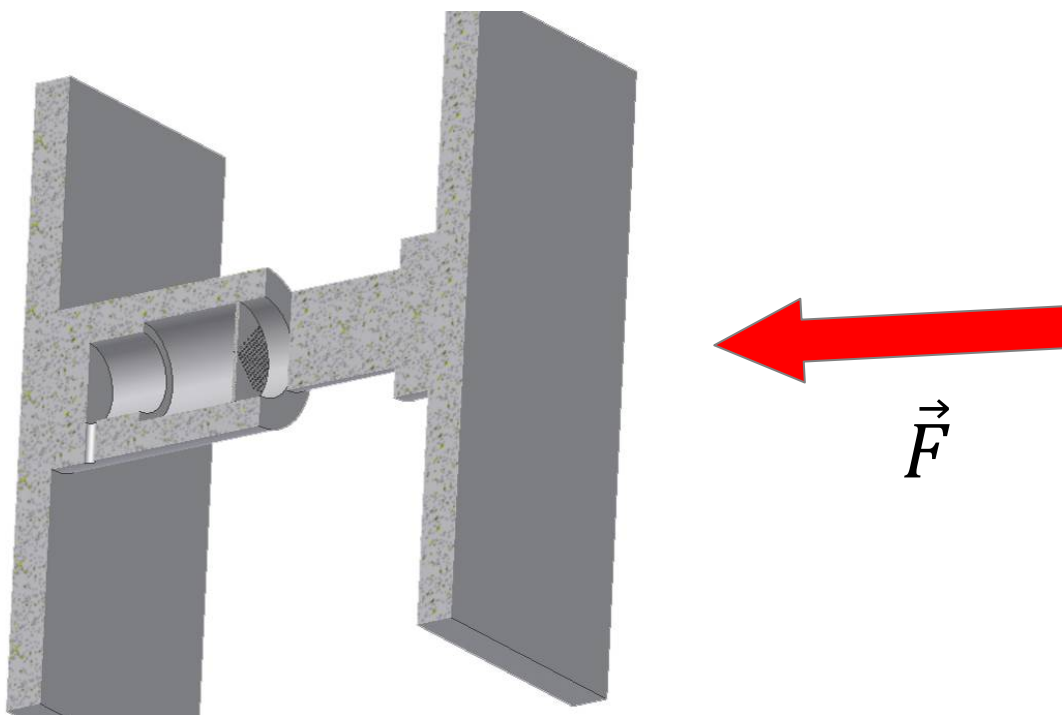


Figura 4.3 – Representação da actuação da prensa manual

4.2.1 Procedimento

O procedimento utilizado para a elaboração das amostras das malhas de poliamida foi:

1. Recortou-se, de forma circular, uma parte da malha de poliamida com diâmetro equivalente ao do interior da prensa manual, conforme a figura seguinte;

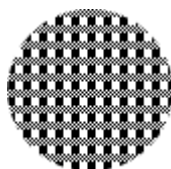


Figura 4.4 – Representação da malha

2. Colocou-se a malha no interior da prensa manual, perpendicularmente à direcção de deslocamento do êmbolo, como demonstra a figura 4.5;

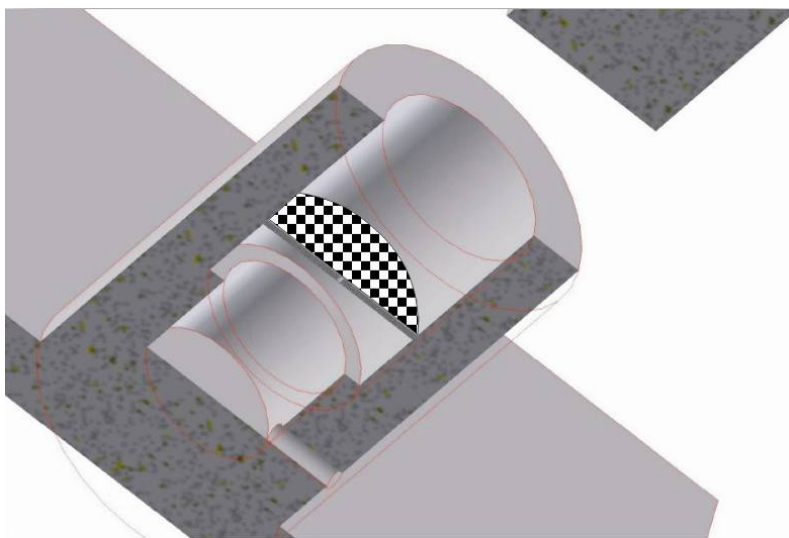


Figura 4.5 – Esquema da colocação da malha

3. Verteu-se a solução de PVDF no interior da prensa, em cima da malha, e fez-se pressão sobre o êmbolo, de forma a fazer passar a solução pela malha, para garantir que todos os espaços vazios do seu interior fossem preenchidos;
4. Retirou-se da prensa e deixou-se cristalizar à temperatura ambiente.

4.2.2 Dissolução da poliamida

A malha de poliamida foi dissolvida em ácido nítrico (HNO_3 a 65%), durante catorze dias, com troca do ácido ao fim de sete dias, da seguinte forma:

1. As amostras com as malhas de poliamida foram cortadas e colocadas dentro de um *gobelé* etiquetado;
2. Adicionaram-se 20 mL de ácido nítrico a cada um dos *gobelés* para que a amostra ficasse submersa;
3. Ao fim dos catorze dias, foram retiradas do ácido e deixadas na *hotte*, com a exaustão ligada, durante sete dias, para remover todo o solvente presente na amostra.

5. Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização dos processos descritos no capítulo 3, e pelo processamento das soluções com o PEO e as malhas de poliamida estão descritos no capítulo 4.

5.1 Análise termogravimétrica

A figura 5.1 mostra a curva de perda de massa, obtida experimentalmente, por evaporação do DMF, numa concentração em massa de 20% de PVDF, para várias temperaturas, por método isotérmico, ao longo do tempo.

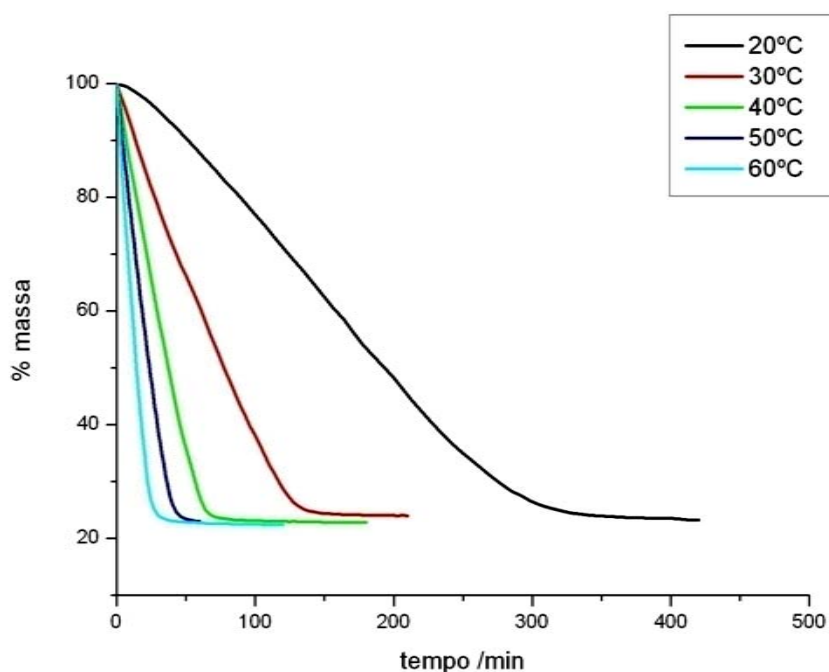


Figura 5.1 – Percentagem de perda de massa em função do tempo para várias temperaturas constantes

Após a evaporação completa do solvente, foi atingido o nível correspondente à massa do polímero presente inicialmente na solução (20%). Como o esperado, esse patamar foi atingido mais rapidamente à medida que a temperatura isotérmica aumentava.

Como era esperado, verifica-se uma mais rápida perda de massa e uma maior da taxa de evaporação do solvente com o aumento da temperatura experimental.

A figura 5.2 mostra o factor de conversão de perda de massa para as temperaturas indicadas.

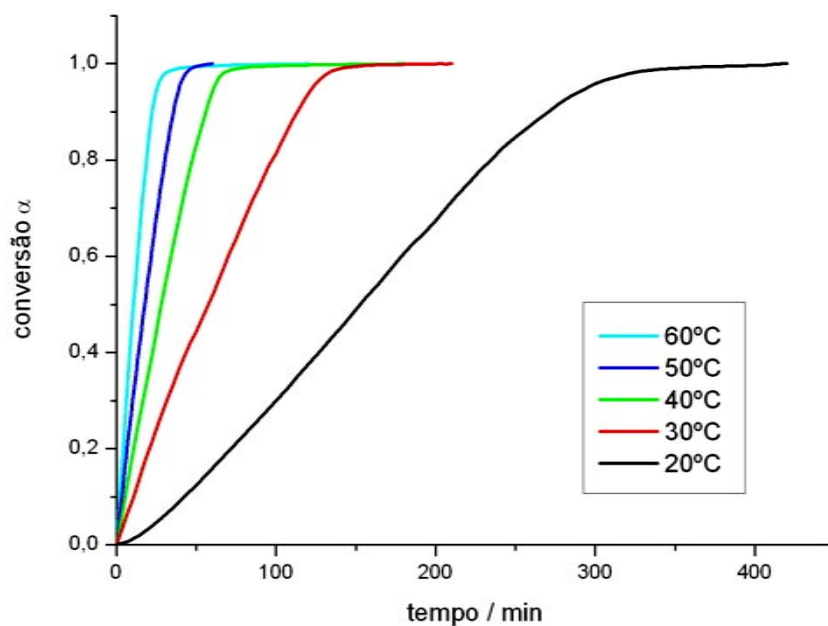


Figura 5.2 – Factor de conversão α (DMF evaporado) em função do tempo

A correspondente derivada da perda de massa $d\alpha/dt$ em função do tempo está representada na figura 5.3. Esta figura mostra que quanto maior a temperatura isotérmica, maior é a taxa de perda de massa ($d\alpha/dt$).

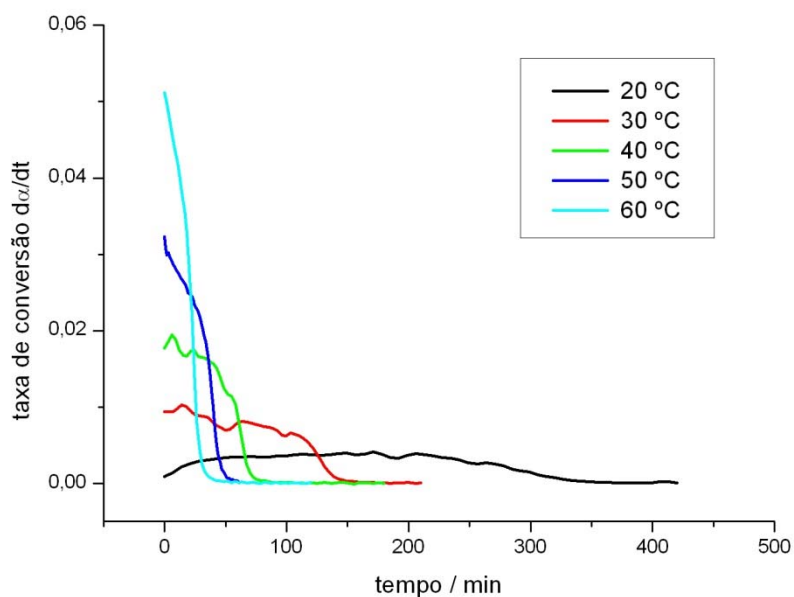


Figura 5.3 – Taxa de conversão $d\alpha/dt$ vs tempo

Pode observar-se uma lenta evaporação do solvente a baixas temperaturas. Como pode constatar-se na figura 5.3.

De acordo com a equação 3.6 a ordem da reacção pode ser determinada traçando o $\ln(da/dt)$ pelo $\ln(1-\alpha)$, figura 5.4.

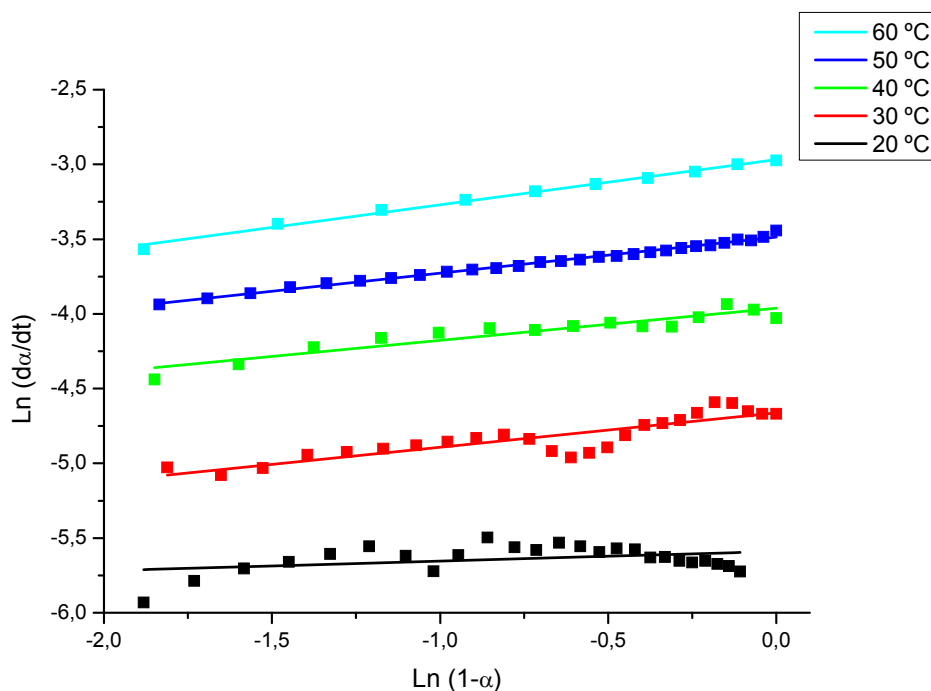


Figura 5.4 – Ordem de reacção

Os declives da recta, ou seja, as ordens de reacção estão representadas na tabela 5.1

Temperatura / °C	Ordem da reacção
20	0,065
30	0,229
40	0,215
50	0,242
60	0,303

Tabela 5.1 – Ordem de reacção

A ordem de reacção varia entre 0,065 e 0,303, com um valor médio de 0,211.

Foi realizado SEM às amostras que cristalizaram, na análise isotérmica, para as diferentes temperaturas.

3500X

10000X

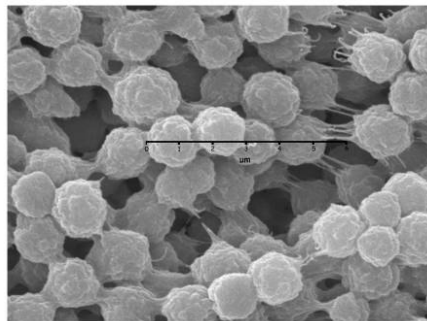
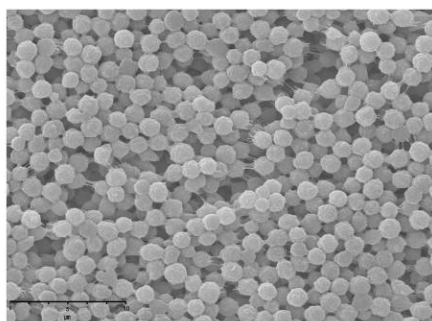


Figura 5.5 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura ambiente

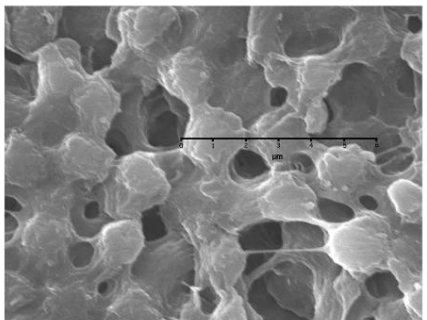
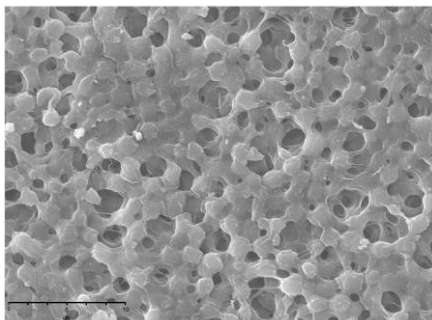


Figura 5.61 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura de 30 °C

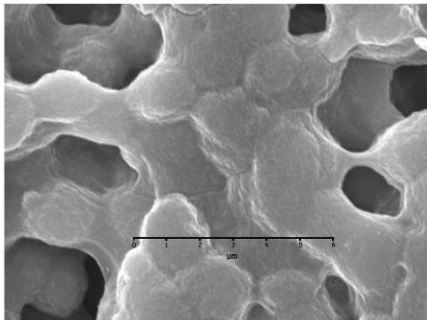
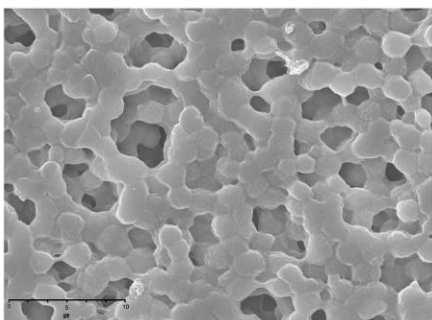


Figura 5.7 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura de 40 °C

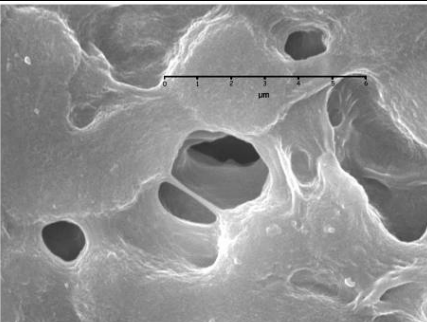
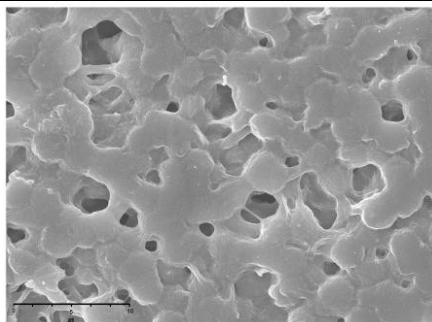


Figura 5.82 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura de 50 °C

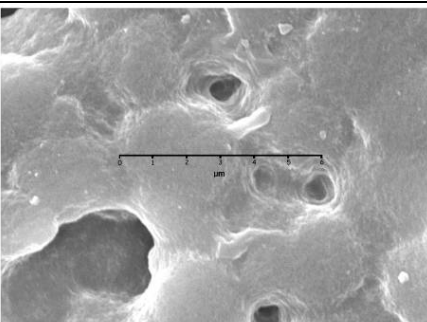
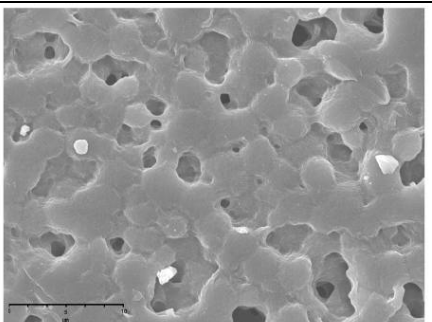


Figura 5.9 – Imagens de SEM da microestrutura da amostra que cristalizou à temperatura de 60 °C

A escala utilizada para as imagens com ampliação de 3500X é de 3 para 5 μm e nas imagens de 10000X é de 1 para 1 μm .

O tamanho das partículas de PVDF foi determinado por *software* de processamento de imagem (Scion Image V4.0.3.2). O diâmetro médio das partículas está na figura 5.10.

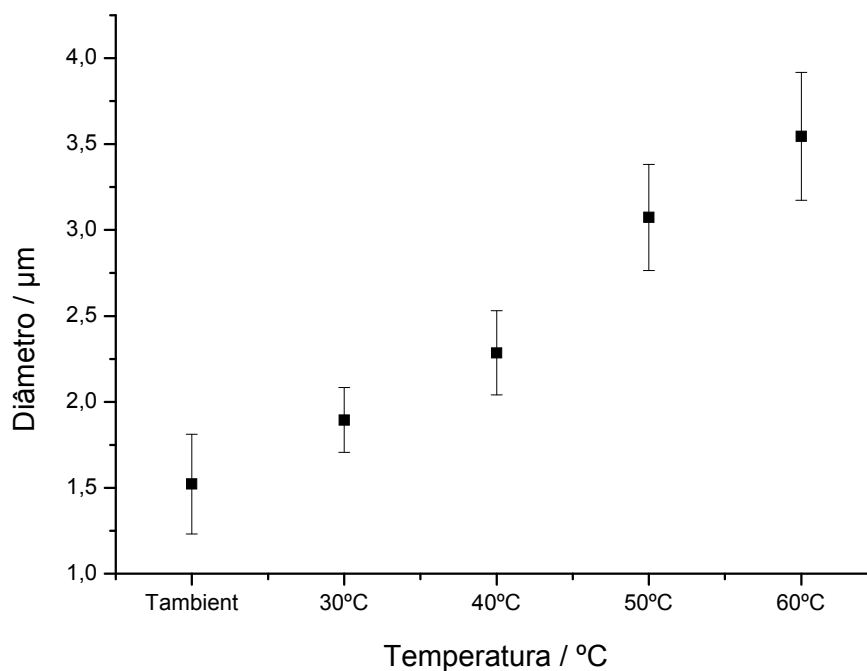


Figura 5.10 – Tamanho médio das partículas em função da temperatura de cristalização

O tamanho das esferulites e a consequente diferença da microestrutura estão relacionados com o tempo de permanência do solvente na amostra. Em altas temperaturas, o solvente é rapidamente removido, o que permite uma elevada taxa de cristalização. Para temperaturas mais baixas, o solvente é removido lentamente, permitindo uma menor taxa de cristalização e, consequentemente, um elevado volume poros.

O aumento da temperatura favorece a difusão, pois promove o crescimento da esferulite, e, consequentemente, diminui o volume dos poros criados.

5.2 Viscosidades

5.2.1 Viscosidade do polímero a várias temperaturas

As amostras de DMF/PVDF foram preparadas conforme o descrito no item 3.2.3. Todas estas amostras foram elaboradas nas mesmas condições e com a mesma concentração em massa, 80/20.

Após preparada, cada amostra, e antes que esta cristalizasse, a sua viscosidade foi medida no viscosímetro, obtendo-se os valores apresentados no gráfico da figura 5.11. A viscosidade foi medida para as temperaturas de 20, 25, 40 e 60 °C.

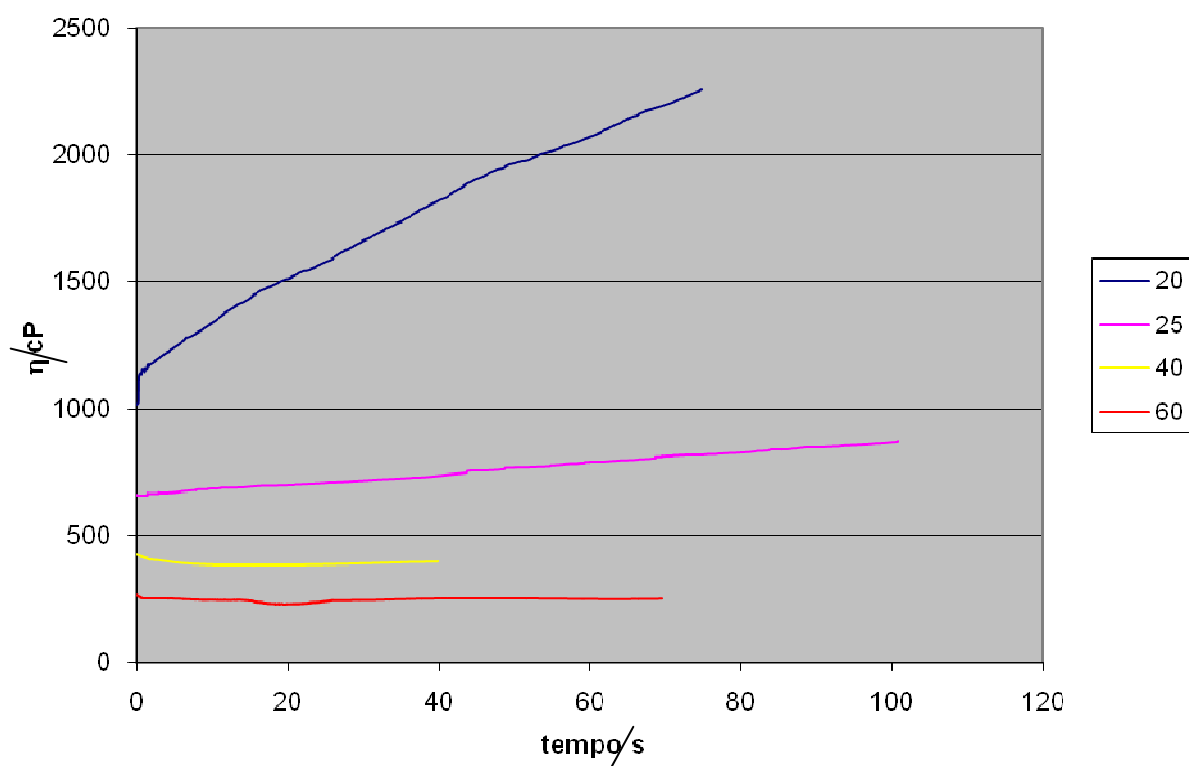


Figura 5.11 – Viscosidade a várias temperaturas em função do tempo

Da análise do gráfico, da figura 5.11, pode verificar-se que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura.

Ao longo do tempo há evaporação do solvente o que faz com que a relação de DMF/PVDF se altere com o tempo. O gradiente da viscosidade em função do tempo deve-se ao facto do polímero estar a cristalizar resultando num aumento da viscosidade à medida que a solução polimérica vai cristalizando.

5.2.2 Viscosidade do polímero para várias concentrações

As amostras de DMF/PVDF foram preparadas conforme o descrito no item 3.2.3. Todas estas amostras foram elaboradas nas mesmas condições e de acordo com a concentração em massa que se pretendia medir, para a temperatura ambiente.

Preparada cada amostra foram medidos no viscosímetro os valores da viscosidade, antes que cristalizasse.

Em seguida, apresentam-se os gráficos da viscosidade em função do tempo, para as várias relações medidas.

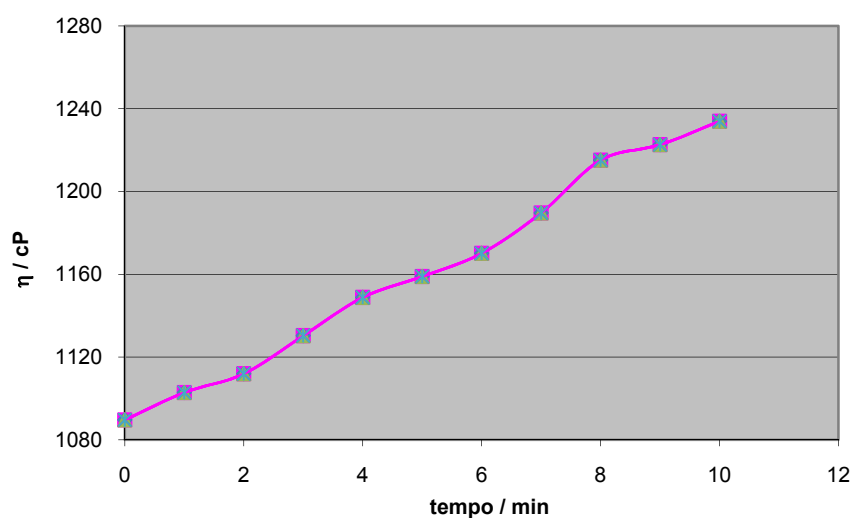


Figura 5.12 – Viscosidade da concentração em massa de 20% de PVDF

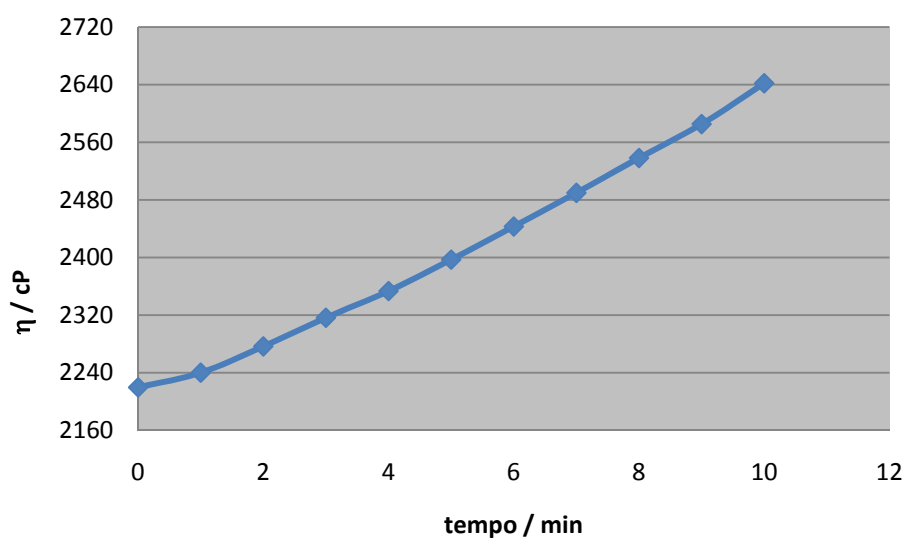


Figura 5.13 – Viscosidade da concentração em massa de 21% de PVDF

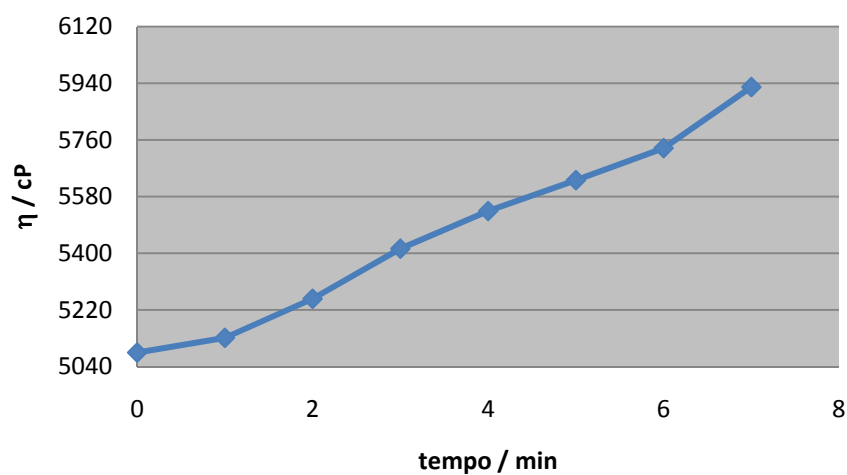


Figura 5.14 – Viscosidade da concentração em massa de 22% de PVDF

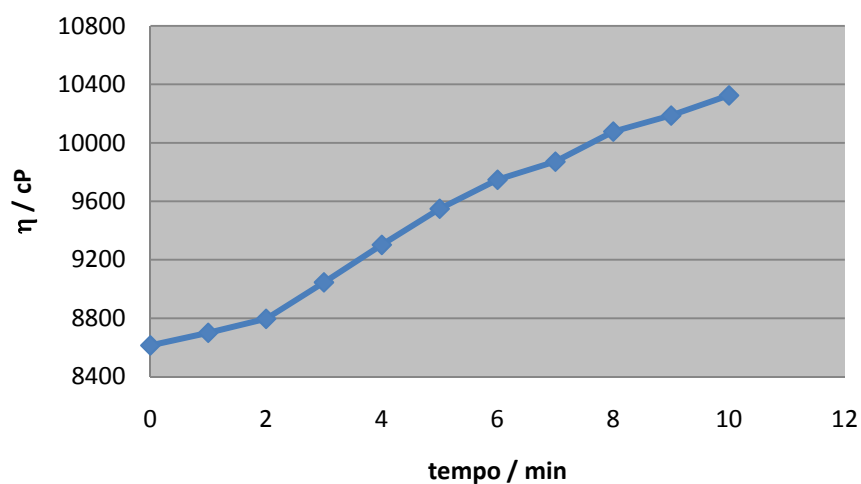


Figura 5.15 – Viscosidade da concentração em massa de 23% de PVDF

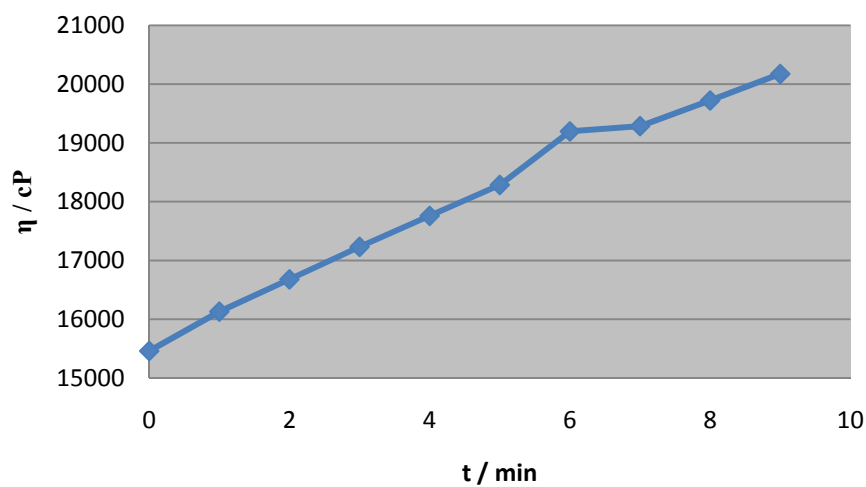


Figura 5.16 – Viscosidade da concentração em massa de 24% de PVDF

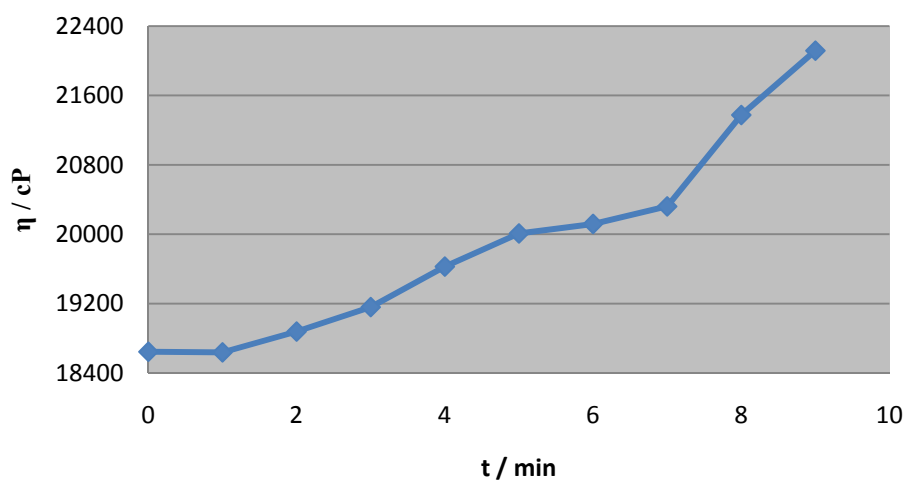


Figura 5.17 – Viscosidade da concentração em massa de 25% de PVDF

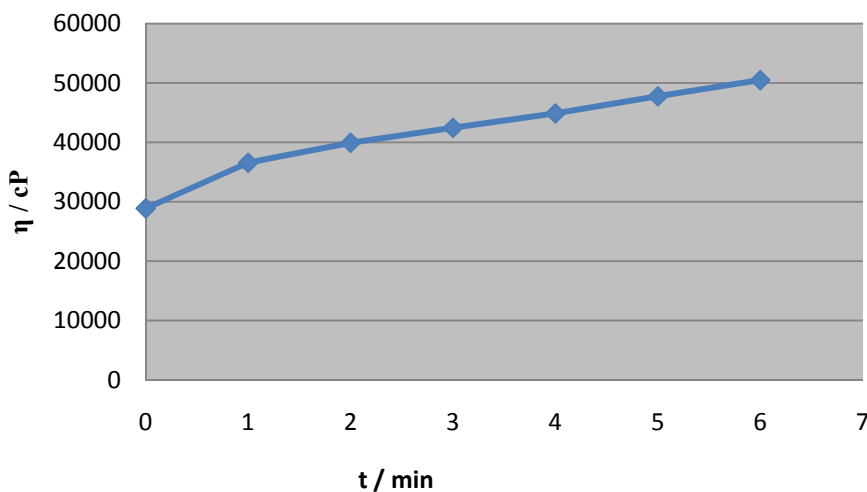


Figura 5.18 – Viscosidade da concentração em massa de 26% de PVDF

A viscosidade, em todos os gráficos anteriores, vai aumentando à medida que o tempo vai passando, pois há evaporação do solvente o que faz com que a relação inicial do polímero se vá alterando, aumentando, assim, o valor da viscosidade.

Este facto pode verificar-se aquando da preparação das próprias soluções poliméricas. Tornou-se bastante difícil prepará-las com o agitador magnético devido ao aumento, já esperado, da viscosidade, para as concentrações de 24, 25 e 26% em massa de PVDF.

Comparando os valores iniciais da viscosidade, para as várias relações, verifica-se que a viscosidade aumenta com o aumento da concentração em massa do polímero poli(fluoreto de vinilideno), figura 5.19.

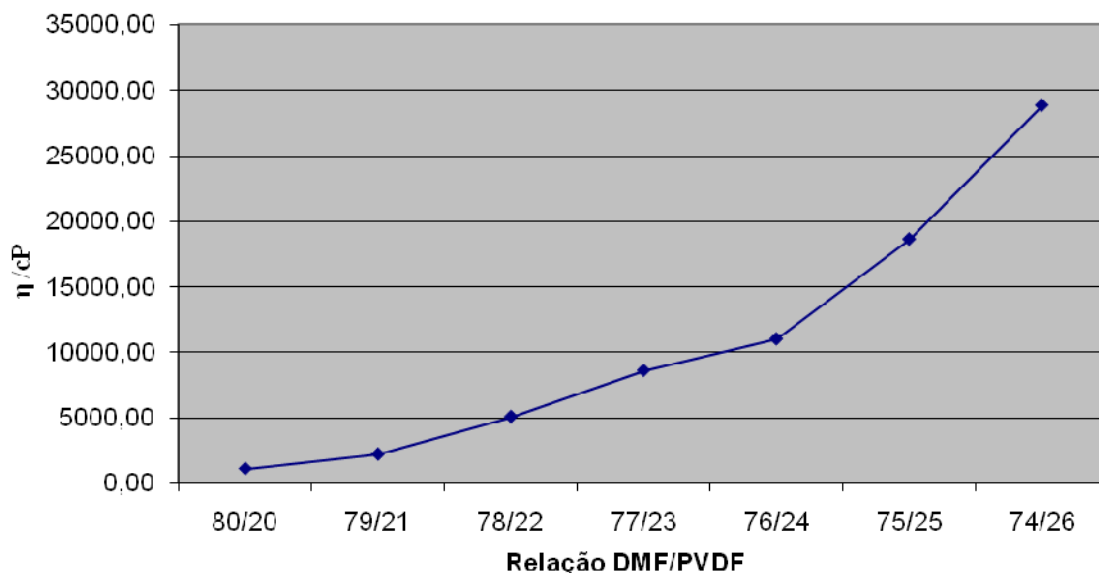


Figura 5.19 – Viscosidade em função da concentração do PVDF, para o tempo inicial

5.2.3 Velocidade de sedimentação

A introdução das partículas de óxido de polietileno no polímero tem como objectivo criar poros. Para que estes estejam distribuídos pelo polímero é necessário que eles não sedimentem durante o processo de cristalização. Assim, requer que se utilize uma solução de PVDF em que a viscosidade permite que as partículas de PEO, depois de misturadas homogeneamente, tenham velocidade de sedimentação próxima de zero.

Com a Lei de Stokes:

$$v_{\text{lim}} = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} g (\rho_{\text{esfera}} - \rho_{\text{liq}})$$

pode calcular-se a velocidade de sedimentação para as várias relações.

Considerando $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$ e sabendo que:

$$\rho_{\text{PVDF}} = 1,78 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{PEO}} = 1,25 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{DMF}} = 1,78 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$r_{\text{PEO}} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ m}$$

A conversão da viscosidade para unidades do Sistema Internacional, para cada concentração em massa do PVDF, está representado na tabela 5.2.

Relação DMF / PVDF	Viscosidade (cP)	Viscosidade (Pa.s)	Velocidade de sedimentação $\times 10^{-6}$ (m/s)
80/20	1110,60	1,11	8,76
79/21	2219,70	2,22	4,26
78/22	5084,30	5,08	1,81
77/23	8613,80	8,61	1,03
76/24	11018,00	11,02	$7,82 \times 10^{-1}$
75/25	18645,00	18,65	$4,47 \times 10^{-1}$
74/26	28870,00	28,87	$2,78 \times 10^{-1}$

Tabela 5.2 – Velocidade de sedimentação

Verifica-se que a velocidade vai diminuindo com o aumento da concentração em massa do polímero.

Graficamente, pode representar-se esta velocidade em função da relação de DMF/PVDF da seguinte forma, figura 5.20:

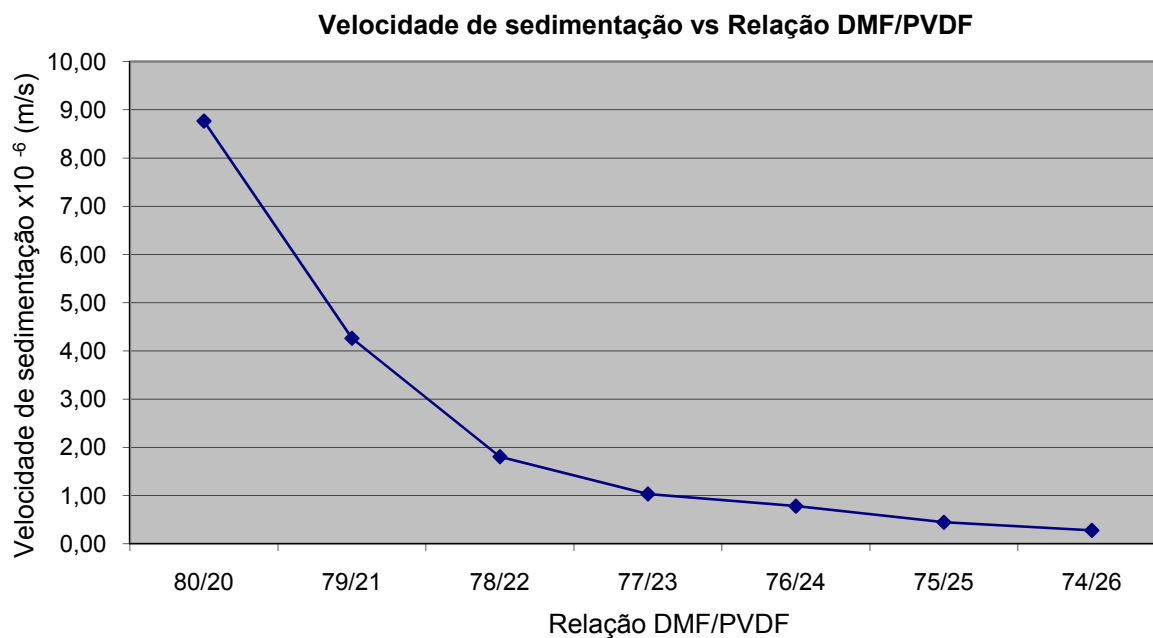


Figura 5.203 – Velocidade de sedimentação em função da concentração em massa do polímero

A concentração que se aproxima mais da velocidade zero de sedimentação é a de 26% em massa de PVDF.

Com esta concentração, onde a velocidade de sedimentação é muito perto de zero, as partículas de PEO ficam em suspensão e não sedimentam, criando, assim, após a sua dissolução, os poros no polímero com a distribuição pretendida.

Contudo, é muito difícil preparar esta solução com agitação magnética devida à sua elevada viscosidade, como pode ser verificado na figura 5.20. Com a introdução de partículas de PEO a sua viscosidade aumenta muito mais o que tornará o processo de homogeneização da solução com partículas de PEO muito difícil de se efectuar por agitação magnética.

Poderá optar-se por um processo mecânico para a preparar este tipo de soluções com viscosidades muito elevadas.

5.3 Amostras com a concentração de 20% em massa de poli(fluoreto de vinilideno) com partículas de óxido de polietileno

As amostras de DMF/PVDF com as partículas de PEO foram preparadas conforme o descrito no item 4.1.1. Todas estas amostras foram elaboradas nas mesmas condições e com a mesma concentração, 80/20, mantendo, deste modo, a viscosidade constante.

Depois de preparadas, foram deixadas cristalizar e a evaporar o solvente à temperatura ambiente durante o período de trinta dias. O factor pelo qual se utilizou a temperatura ambiente deve-se ao ponto de fusão do óxido de polietileno ser de 60°C e à temperatura de transição vítrea ser de 40°C [60]. Isto significa que para temperaturas superiores a 40°C, as moléculas de PEO começariam a ganhar maior mobilidade e fariam com que o tamanho e a forma da partícula fossem alterados, o que não era desejável, atendendo às aplicações do material em estudo.

As amostras foram ainda sujeitas aos procedimentos descritos nos itens 4.1.3 e 3.3.3, para remoção das partículas de PEO e preparação para SEM.

Na imagem de SEM, da figura 5.21, pode observar-se uma espécie de grãos distribuídos pelo polímero de PVDF. Esses grãos são as partículas de PEO antes da sua remoção do polímero.

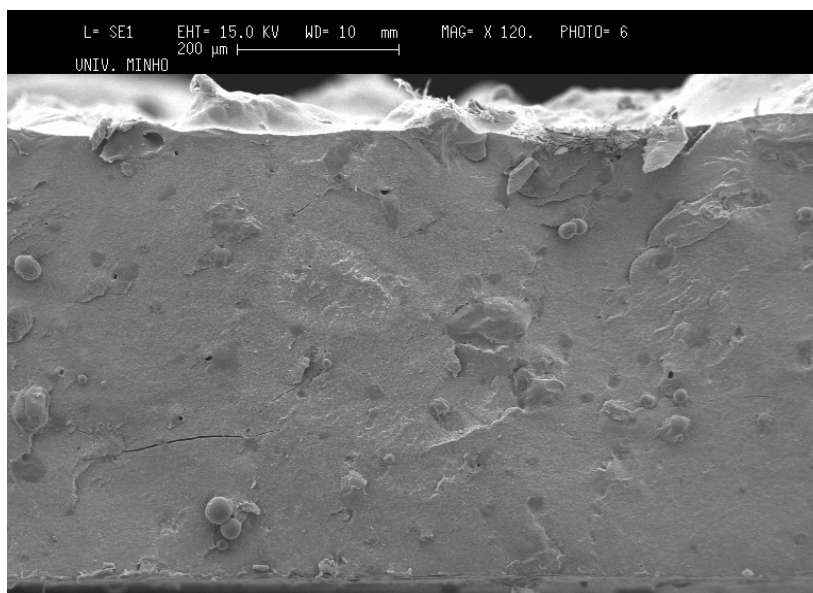


Figura 5.214 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 40% em massa antes da remoção de PEO

Verificou-se nas amostras, das várias relações, que a quantidade de partículas ia aumentando com o aumento da concentração de partículas de PEO, com era esperado.

Após a dissolução das partículas de PEO realizou-se SEM às amostras.

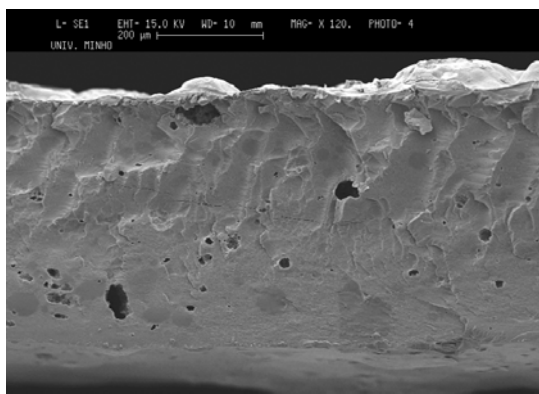


Figura 5.22 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 5% em massa após remoção de PEO

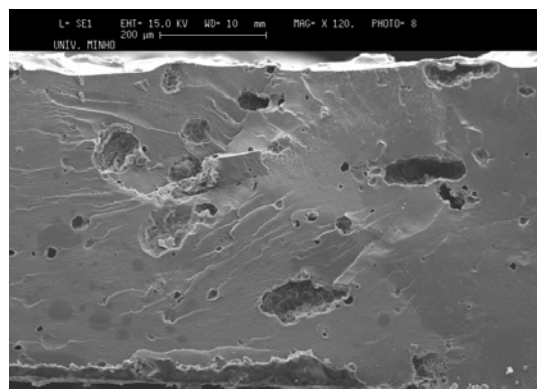


Figura 5.235 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 10% em massa após remoção de PEO

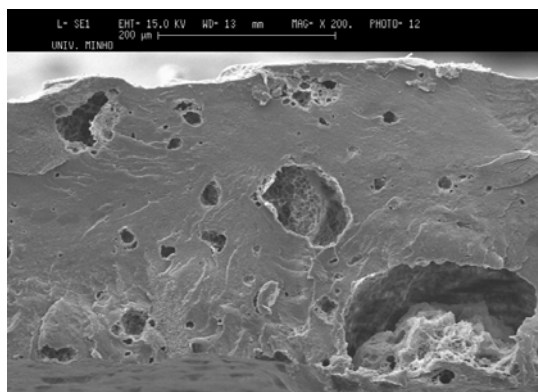


Figura 5.246 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 20% em massa após remoção de PEO

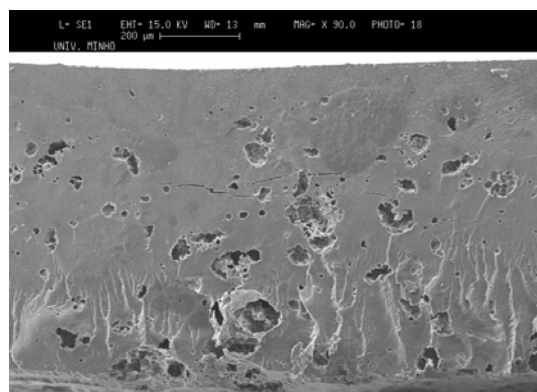


Figura 5.25 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 30% em massa após remoção de PEO

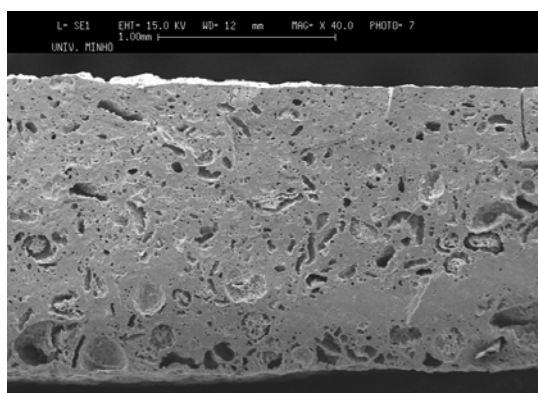


Figura 5.267 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 40% em massa após remoção de PEO

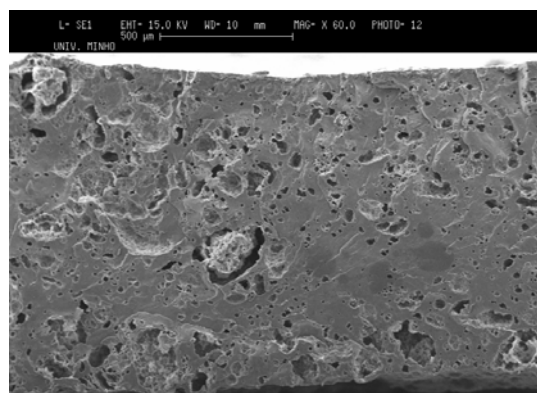


Figura 5.27 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 50% em massa após remoção de PEO

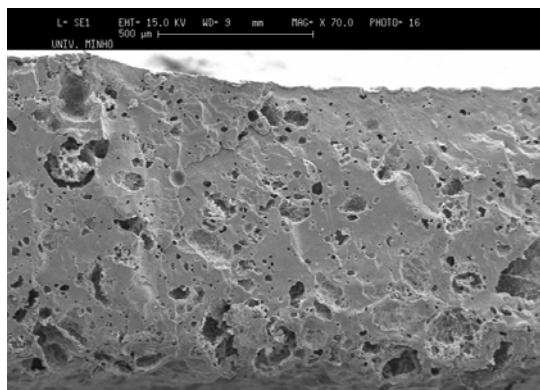


Figura 5.28 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 80% em massa após a remoção de PEO

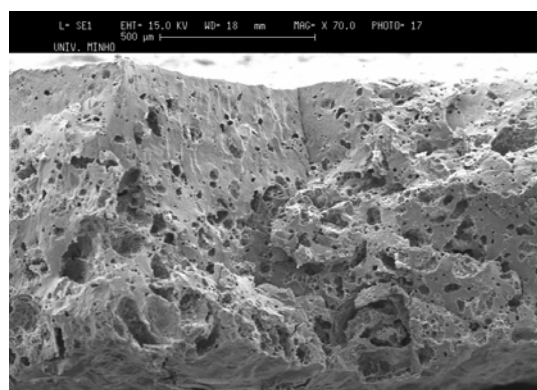


Figura 5.29 – Vista, em corte, de um pormenor da amostra com 80% em massa após a remoção de PEO

Atendendo ao facto de todas as amostras serem submetidas às mesmas condições de processamento, tal como era esperado, com o aumento da percentagem em massa de óxido de polietileno, ou seja, à medida que se aumenta o número de partículas de PEO, obtém-se uma maior porosidade das amostras, como apresentam as imagens da área de secção transversal obtidas por SEM.

Observou-se a formação de um maior número de poros na zona mais inferior das amostras. Isto deve-se à sedimentação das partículas de PEO no fundo da amostra, junto ao substrato onde foram depositadas ainda em solução, à temperatura ambiente, por terem uma densidade superior à do PVDF. Este facto pode contribuir para que o número de poros na área de secção da amostra seja ainda maior, se não ficarem acumulados na zona inferior.

Para grandes percentagens em massa de PEO o número de poros criados aumenta bastante. Porém, esperava-se que as amostras de 80% apresentassem muitos mais poros do que aqueles que são visíveis nas imagens das figuras 5.28 e 5.29, quando comparados com a amostra de 50%, da figura 5.27.

As amostras que apresentam melhores resultados são as amostras com 40 e 50% em massa de PVDF.

Pode verificar-se que os poros, de todas as amostras criadas, apresentam vestígios das partículas de óxido de polietileno, como é observado nas imagens de SEM. A figura 5.30 mostra-nos um pormenor de um poro, onde se pode verificar que o PEO não foi totalmente dissolvido. Encontram-se alguns vestígios daquela partícula neste poro, o que pode ser devido à insuficiência de tempo em água para a sua remoção ou pela dificuldade da água chegar até ao poro, atendendo ao tamanho dos poros entre as esferulites.

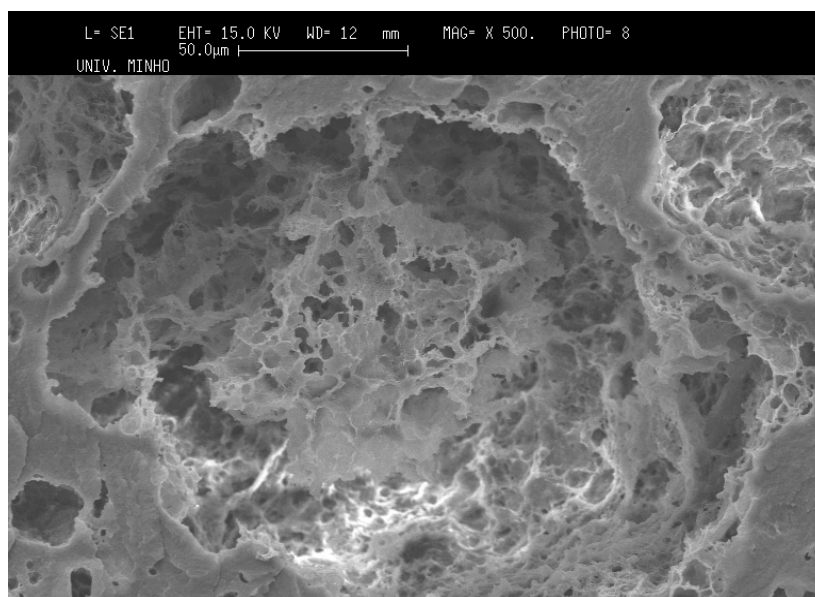


Figura 5.30 – Pormenor de um poro após remoção de PEO

5.4 Amostras com 50% de massa de óxido de polietileno a várias concentrações de poli(fluoreto de vinilideno)

As amostras de DMF/PVDF com as partículas de PEO foram preparadas conforme o descrito no item 4.1.2. Todas estas amostras foram elaboradas nas mesmas condições e com 50% em massa de partículas de óxido de polietileno para as várias relações do polímero.

Depois de preparadas foram deixadas a cristalizar e a evaporar o solvente, à temperatura ambiente, durante o período de trinta dias.

As amostras foram, ainda, sujeitas aos procedimentos descritos nos itens 4.1.3 e 3.3.3, para remoção das partículas de PEO e preparação para SEM.

Na imagem de SEM, da figura 5.31 da superfície do polímero com 22% em massa de PVDF pode verificar-se que nesta relação o PEO encontra-se, aparentemente, distribuído de forma uniforme pelo polímero.

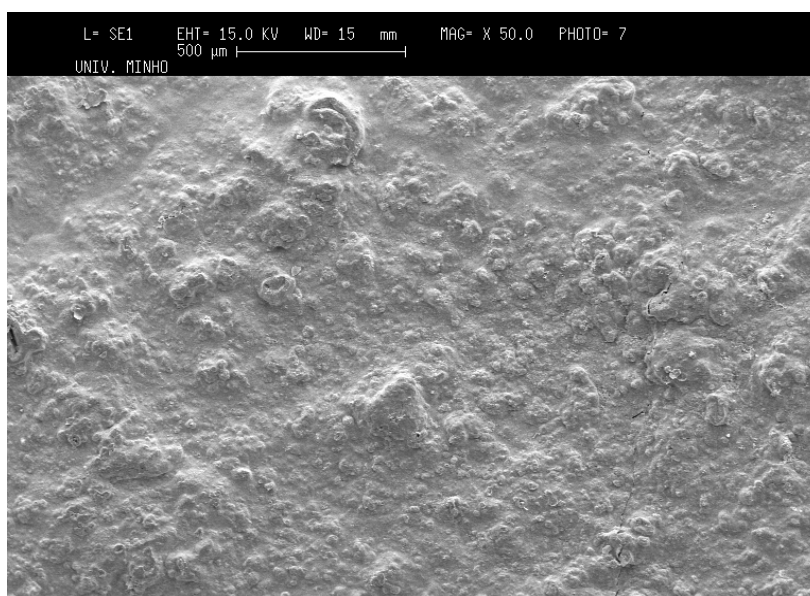


Figura 5.319 – Imagem SEM, de superfície, do polímero com 22% em massa de PVDF

Esta uniformização da distribuição de partículas de PEO pelo polímero verificou-se para as outras concentrações em massa de PVDF.

Após a dissolução das partículas de PEO realizou-se SEM às amostras.

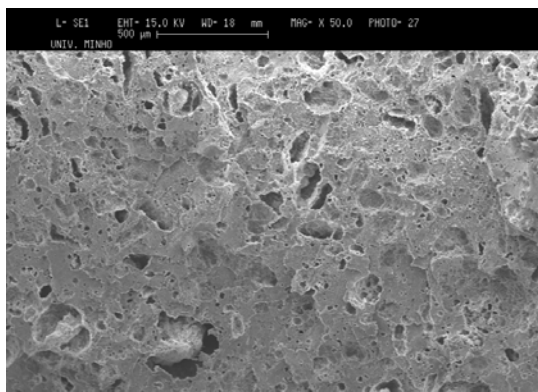


Figura 5.32 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 20% em massa de PVDF, sem PEO

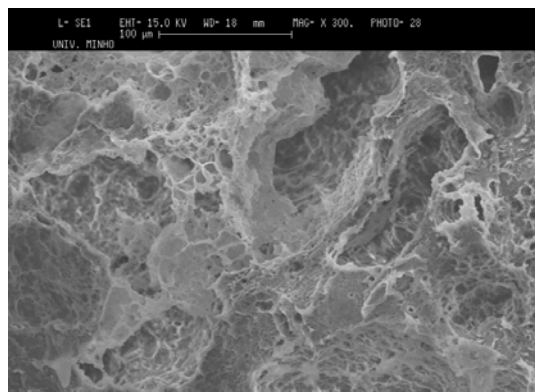


Figura 5.33 – Imagem SEM, ampliada 300 x da amostra em corte com 20% em massa de PVDF, sem PEO

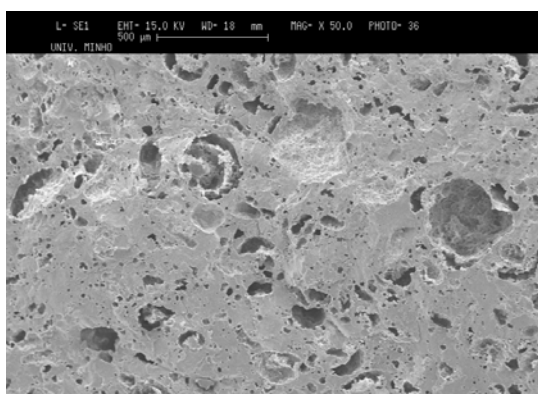


Figura 5.34 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 22% em massa de PVDF, sem PEO

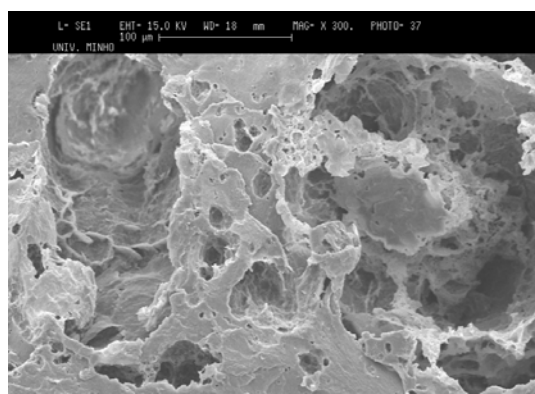


Figura 5.35 – Imagem SEM, ampliada 300 x da amostra em corte com 22% em massa de PVDF, sem PEO

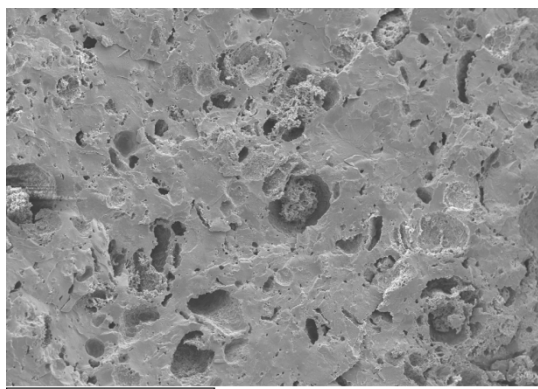


Figura 5.3610 – Imagem SEM, em corte, da amostra com 25% em massa de PVDF, sem PEO. A escala é de 1 para 1 mm.

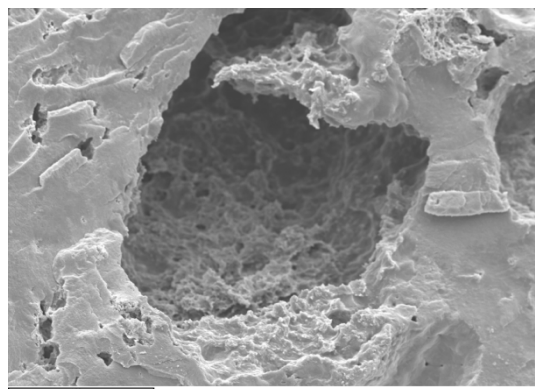


Figura 5.37 – Imagem SEM ampliada 350 x da amostra em corte com 25% em massa de PVDF, sem PEO. A escala é de 1 para 1 µm.

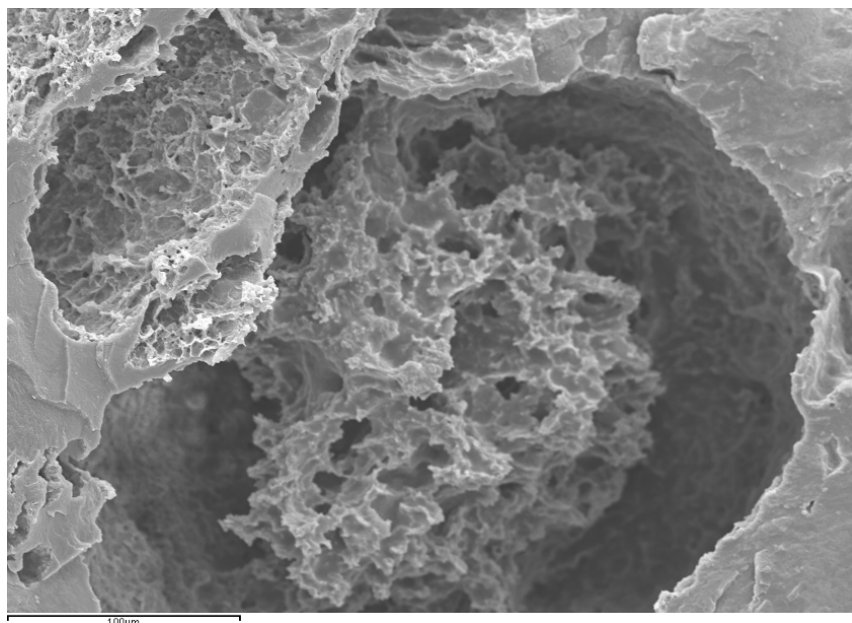


Figura 5.38 – Poro ampliado 350 x, da amostra em corte com 25% em massa de PVDF, sem PEO
A escala é de 1 para 1 μm .

A escala das imagens de SEM da figura 5.36 é de 1 para 1 mm, das figuras 5.37 e 5.38 são de 1 para 100 μm .

Atendendo ao facto de todas as amostras serem submetidas às mesmas condições de processamento, tal como era esperado, com o aumento da percentagem em massa de poli(fluoreto de vinilideno) os poros criados com as partículas de óxido de polietileno ficam distribuídos mais uniformemente, como apresentam as imagens da área de secção transversal obtidas por SEM das várias amostras com as várias concentrações em massa de PVDF.

Os poros criados na amostra com concentração de 25% em massa de PVDF, figura 5.36, encontram-se dispersos pelo polímero, ao contrário da amostra com 20% em massa de PVDF, figura 5.32, que estão mais concentrados na zona mais baixa durante a cristalização, que corresponde à parte superior da figura. Isto acontece pois a concentração em PVDF foi alterada, e este aumento da concentração faz aumentar a sua viscosidade fazendo com que as partículas de PEO fiquem em suspensão no polímero e tenham uma velocidade de sedimentação muito baixa, durante o processo de cristalização e evaporação do solvente.

Observou-se que as partículas de PEO não foram totalmente removidas como se verifica na figura 5.38. A água não conseguiu remover as partículas de óxido de polietileno porque não penetrou no interior da amostra. Isto verifica-se pois os poros,

criados entre as esferulites do polímero, podem ser pequenos demais, tornando assim o polímero impermeável, ou então porque o tempo de 20 dias em água é insuficiente para remover a totalidade do PEO.

Talvez se as amostras se processarem a temperaturas mais baixas do que a temperatura ambiente os poros entre as esferulites sejam o suficientemente grandes para permitir que este método seja exequível na elaboração de um suporte poroso para fazer o crescimento e a regeneração dos tecidos ósseos.

5.5 Amostras de poli(fluoreto de vinilideno) em malhas de poliamida

Com a utilização de malhas de poliamida há a possibilidade de se obter uma estrutura com porosidade regular.

Todas as amostras, depois de pronta a solução polimérica, foram preparadas de acordo com o item 4.2.1 e deixadas a cristalizar e a evaporar o solvente à temperatura ambiente durante o período de 30 dias.

Foram, ainda, submetidas aos procedimentos descritos nos itens 4.2.2 e 3.3.3 para remoção das malhas de poliamida e preparação para SEM.

5.5.1 Amostras da malha de poliamida

De forma a verificar se se conseguia introduzir o polímero, de PVDF, na malha com a utilização da prensa manual recorreu-se a um microscópio óptico.

Assim as imagens seguintes referem-se à microestrutura das amostras da malha de poliamida e com PVDF no seu interior.

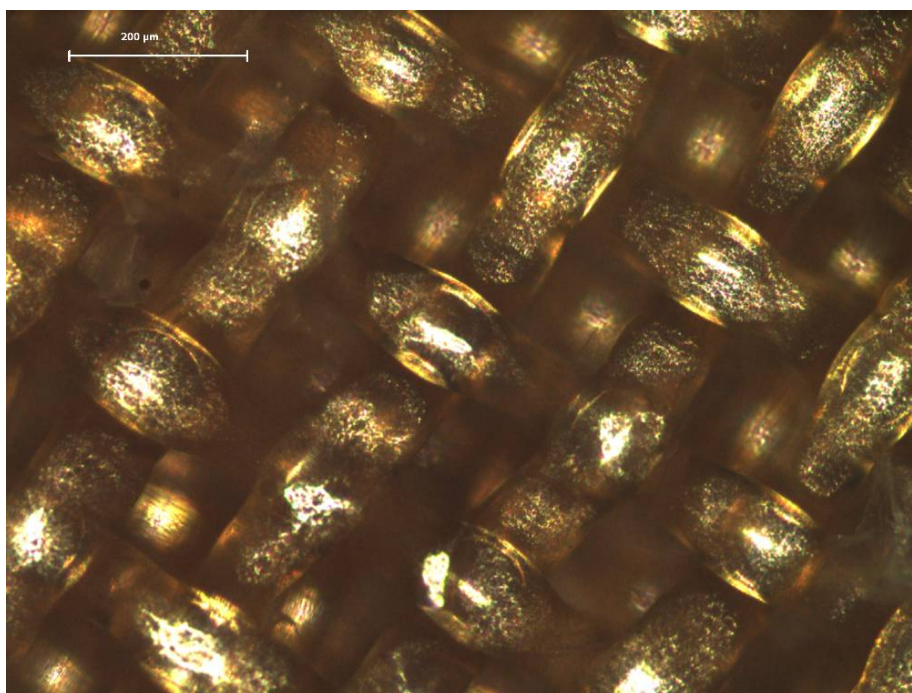


Figura 5.39 – Microestrutura, em superfície, da malha de poliamida de 80 µm

Na figura 5.39 pode-se verificar a microestrutura da malha sem PVDF. Espera-se que a microestrutura obtida com o poli(fluoreto de vinilideno) seja idêntica a esta microestrutura.

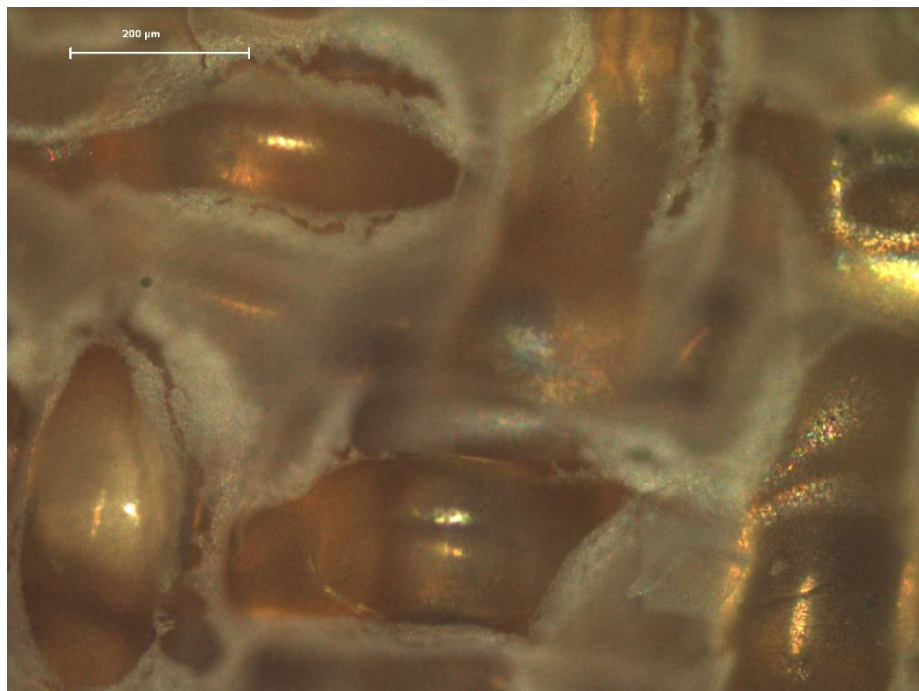


Figura 5.40 – Microestrutura, em superfície, obtida para a malha de poliamida de 150μm com PVDF em 19% de massa

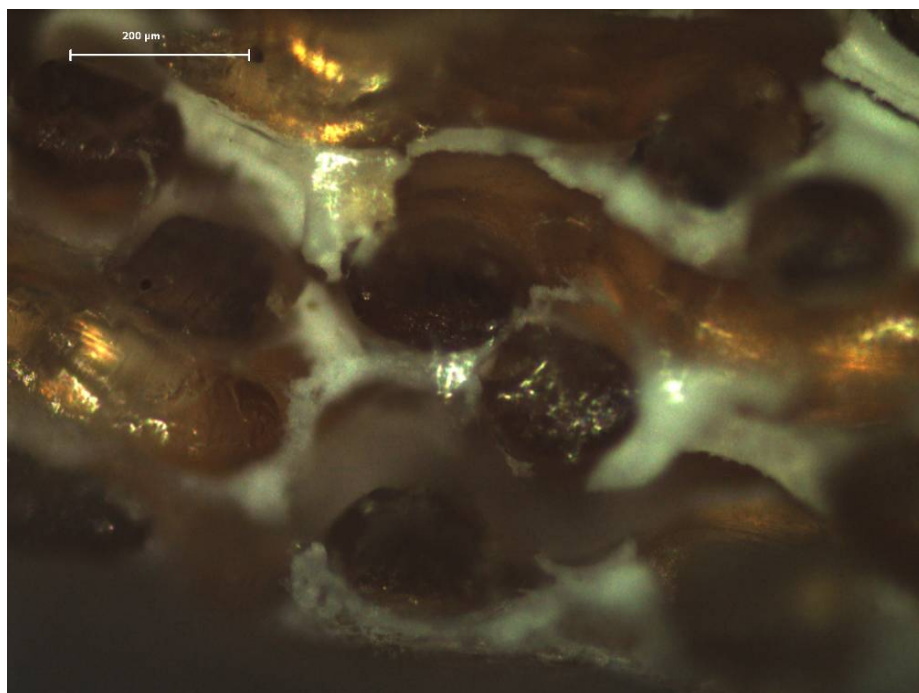


Figura 5.41 – Microestrutura, em corte transversal, da amostra da malha de poliamida de 150μm com PVDF em 20% de massa

Relativamente à microestrutura, em superfície, da malha de 150 μm , figura 5.40, verifica-se que o polímero está presente na amostra, neste caso com concentração de 19% em massa de PVDF.

Na análise da microestrutura, em corte transversal, da malha de 150 μm , figura 5.41, verifica-se que se consegue introduzir no interior da malha polímero, neste caso com concentração de 20% em massa de PVDF, para se obter a estrutura porosa, após a dissolução da malha de poliamida.

5.5.2 Resultados após dissolução da poliamida

Após a dissolução, já referida anteriormente no item 4.2.2, a percentagem de PVDF presente na amostra está descrita na tabela 5.3, seguinte, e foi obtida através da diferença de massa inicial da malha com o polímero e da massa final após a dissolução da malha. Esta percentagem de material dissolvido poderá traduzir a quantidade de polímero no interior das diferentes malhas de poliamida

Amostras		$m = m_0 - m_f (\pm 0,0001 \text{ g})$	% de material dissolvido
Relação DMF/PVDF	Tamanho da malha (μm)		
83/17	80	0,0076	95,0
82/18	80	0,0695	54,2
81/19	150	0,0065	96,2
80/20	150	0,0783	54,3
79/21	150	0,0163	90,5
78/22	150	0,0205	88,0
77/23	80	0,1040	31,4

Tabela 5.3 – Percentagem de material dissolvido em ácido nítrico

Verifica-se uma grande percentagem de material dissolvido, na ordem dos 95%, nas relações 83/17 e 81/19, para ambas as malhas. Isto significa que a amostra continha uma reduzida percentagem de solução polimérica no seu interior.

5.5.3 Imagens SEM obtidas após dissolução da poliamida

Em seguida, apresentam-se as imagens obtidas, por microscopia electrónica, nas amostras.

Não foi possível efectuar análise por SEM nas amostras produzidas com as malhas de poliamida nas relações de 83/17 e 81/19, porque não foi produzida uma amostra com percentagem de PVDF no seu interior para fazer a respectiva análise.

Relativamente à amostra das malhas de poliamida com concentração de 21% em massa de PVDF não foi realizada a sua análise por SEM, por a estrutura se encontrar muito frágil e na deposição de ouro sobre a amostra esta desfez-se devido às condições de vácuo a que são sujeitas as amostras.

Apresentam-se as imagens das amostras produzidas com as malhas de poliamida de 80 e 150 μ m, nas outras relações de DMF/PVDF.

5.5.3.1 Malha de poliamida com 80 μ m na relação de 82/18

Nas figuras 5.42 e 5.43 verifica-se que a microestrutura criada corresponde ao preenchimento da malha de poliamida de 80 μ m.

É uma estrutura tridimensional com poros interligados entre si, como mostra a figura 5.43.

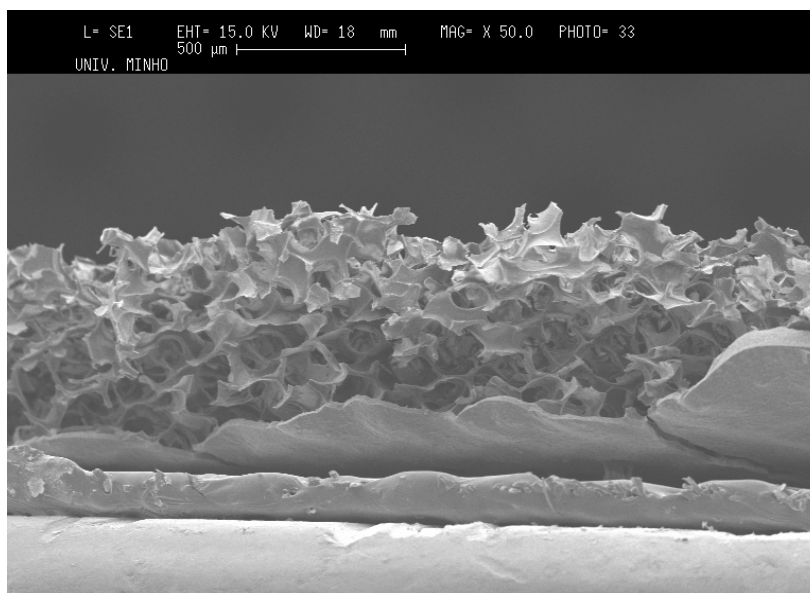


Figura 5.42 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 82/18, com 80 μ m

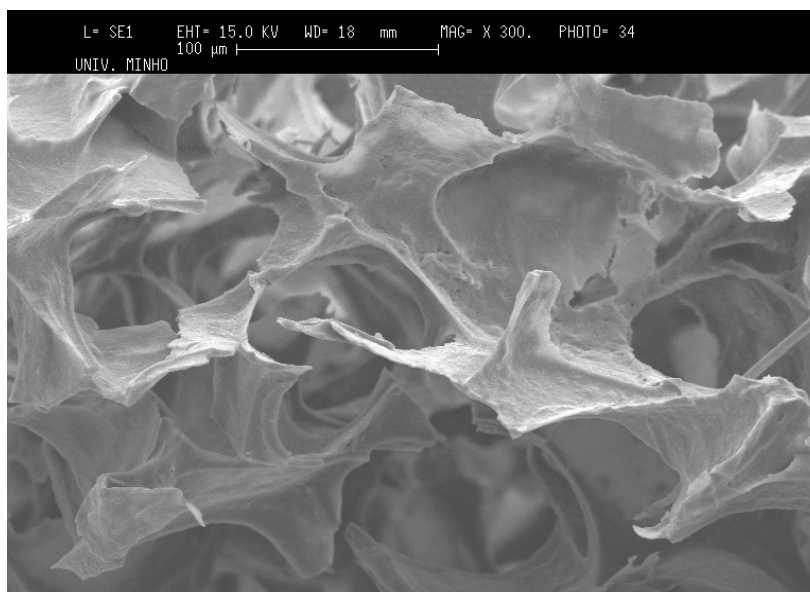


Figura 5.43 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 82/18, com 80μm

Observando a figura 5.44, relativamente à vista superior da microestrutura da malha formada pelo polímero, constata-se uma regularidade nela, apesar de o polímero estar fragmentado, em certos locais, como é visível também na figura 5.46.

As quebras apresentadas traduzem a fragilidade da estrutura polimérica das malhas.

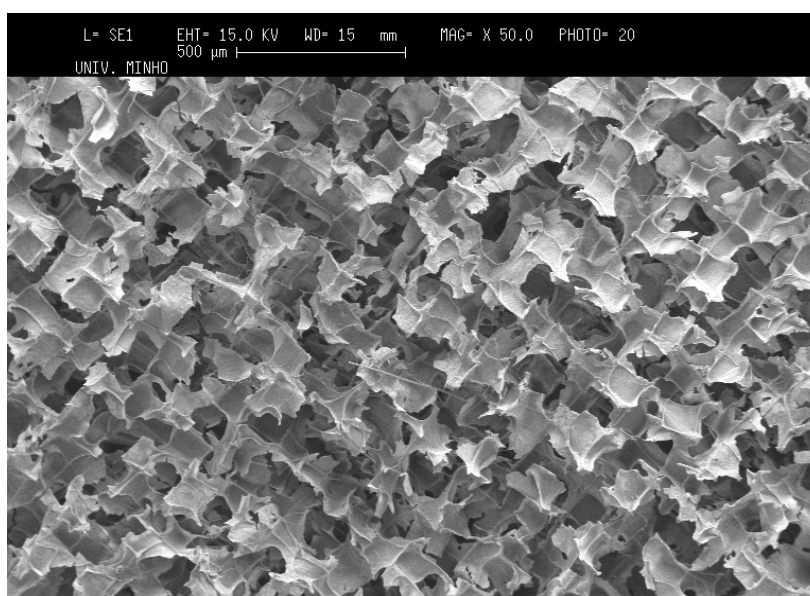


Figura 5.44 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 82/18, com 80μm

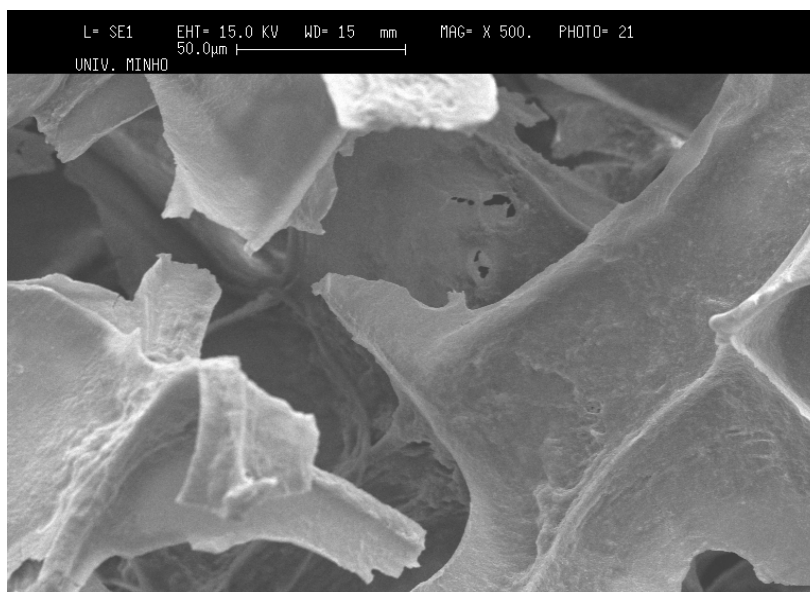


Figura 5.45 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 82/18, com 80μm

5.5.3.2 Malha de poliamida com 150 μm na relação de 80/20

Para a relação de 80/20 foi utilizada uma malha com 150μm, ou seja, uma malha que tem uma porosidade superior à anterior.

Observando as figuras 5.46 e 5.48 verifica-se a formação de poros que a malha deu ao polímero que a preencheu, após a sua extracção.

Verifica-se, também, que a malha formada apresenta uma microestrutura não optimizada, figura 5.47, que pode ser justificada pela quantidade de polímero presente na malha ser insuficiente.

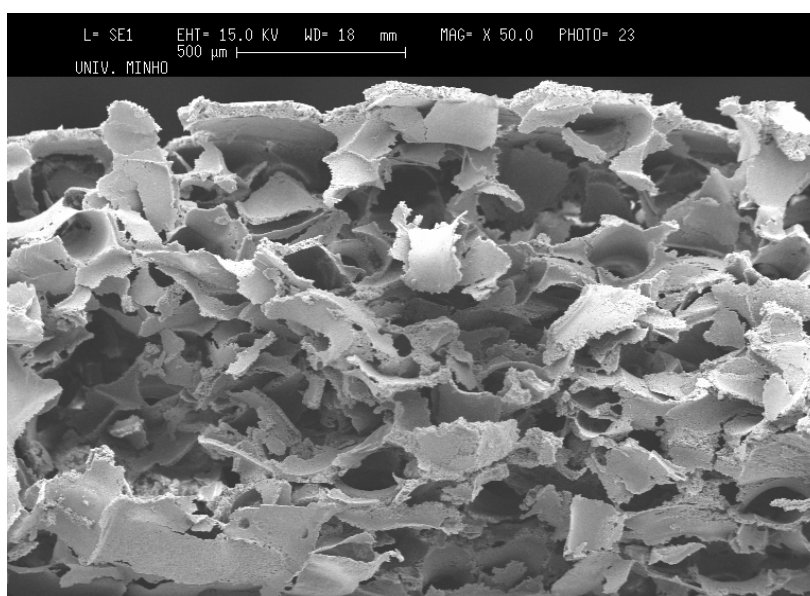


Figura 5.46 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 80/20, com 150μm

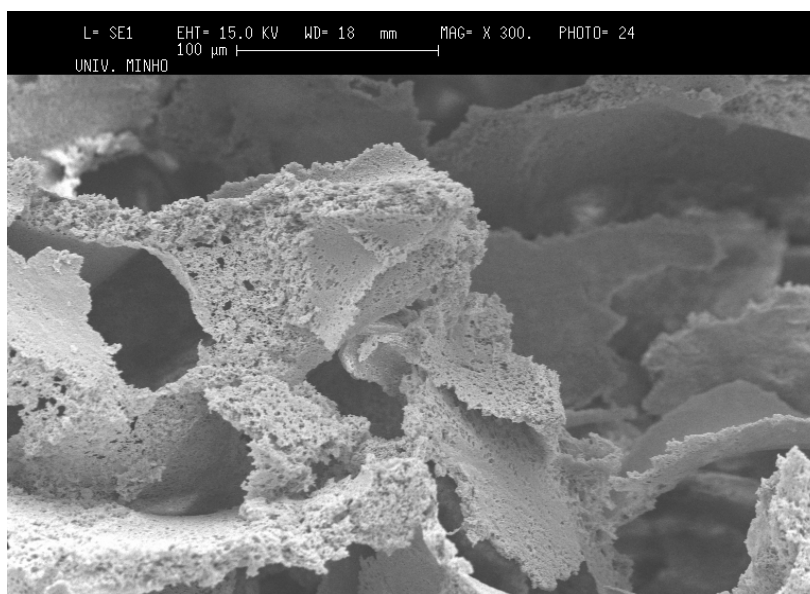


Figura 5.47 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 80/20, com 150μm

Ao comparar a malha de 150μm, da figura 5.46, com a malha de 80μm, da figura 5.42 verifica-se, tal como esperado, que os poros criados na malha de 150μm são maiores. A microestrutura destes apresenta-se mais desorganizada do que na amostra da relação anterior. No entanto, apresentam a forma de malha mais idêntica à inicial, como é visível na figura 5.48, quando comparada com a microestrutura da malha da figura 5.44.

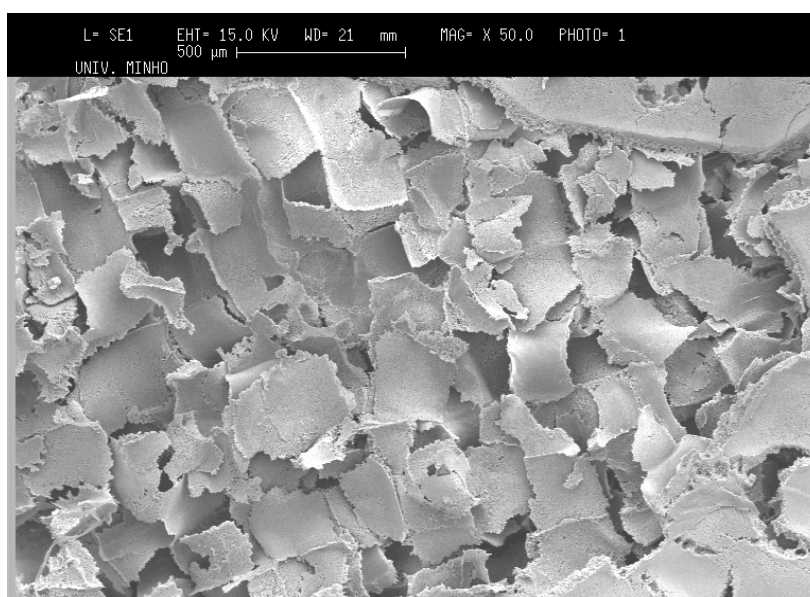


Figura 5.48 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 80/20, com 150μm

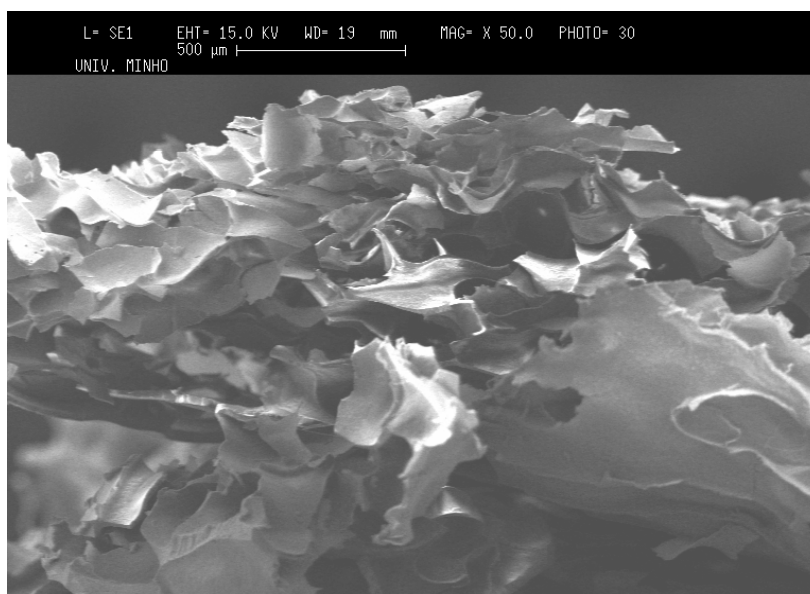
6.5.3.3 Malha de poliamida com 150 μm na relação de 78/22

Figura 5.49 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 78/22, com 150 μm

Na figura 5.49, observa-se que a microestrutura da malha não ficou tão definida como nas relações anteriores. Este facto pode dever-se à pouca quantidade de polímero no interior da malha, pois a percentagem de material absorvido para esta amostra foi na ordem dos 88%. Contudo, verifica-se a formação de poros, com as ligações quebradas entre eles, como se pode verificar na figura 5.50.

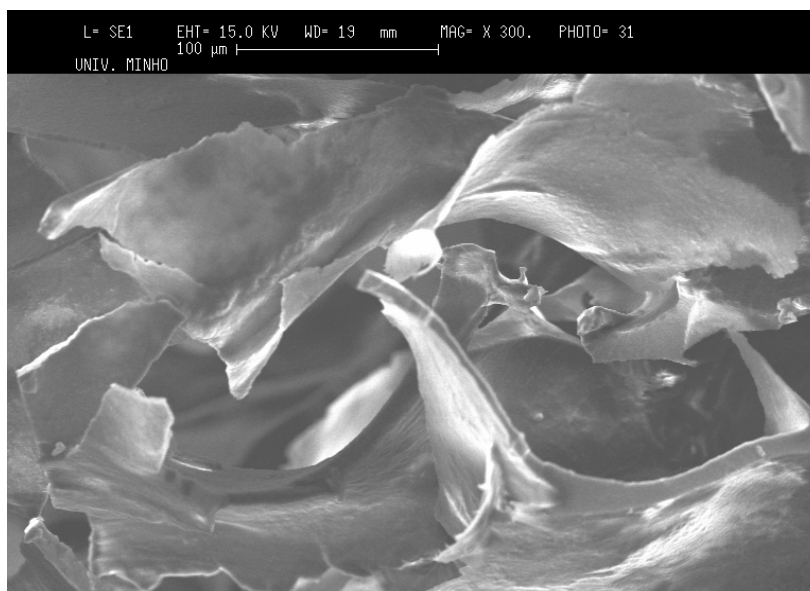


Figura 5.50 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 78/22, com 150 μm

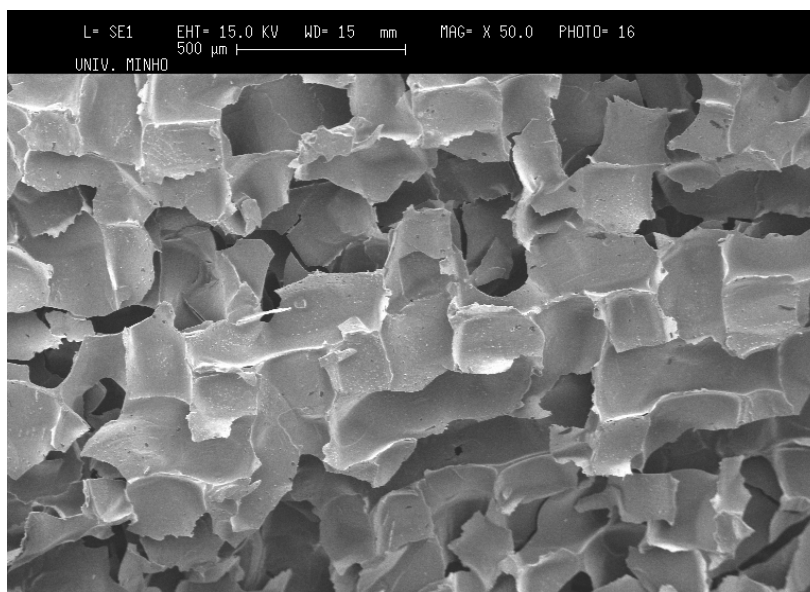


Figura 5.51 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 78/22, com 150μm

Os poros não foram criados totalmente como se constata, facilmente, na figura 5.51. Aquela quantidade de polímero que tapa os poros e não permite a interconectividade com os outros pode ser devido a uma má aplicação do polímero na malha, ou pode ser devido a um problema com a malha, que se verificou com a remoção dela da prensa, ou pode ainda ser devido à própria malha que não estaria nas melhores condições, aquando da realização do ensaio.

5.5.3.4 Malha de poliamida com 80 μm na relação de 77/23

Para a concentração de 23% em massa de PVDF observa-se uma camada de polímero depositada sobre a malha, figura 5.52. Isto indica que o polímero não foi introduzido a malha. Esta não introdução do polímero sobre a malha pode dever-se ao facto de se estar a utilizar uma solução polimérica mais viscosa que as relações anteriores, e/ou, também, ao facto de se utilizar uma malha de 80μm.

Observa-se nas figuras 5.52 e 5.53 que são criados poros que têm interconectividade entre eles. Verifica-se uma deformação na malha do polímero, figura 5.53, que deve, provavelmente, ao polímero ter ficado sobre a malha.

A baixa percentagem de material dissolvido nesta amostra deve-se ao facto do polímero ter ficado grande parte sobre a malha e não ter passado pelo seu interior como se pretendia.

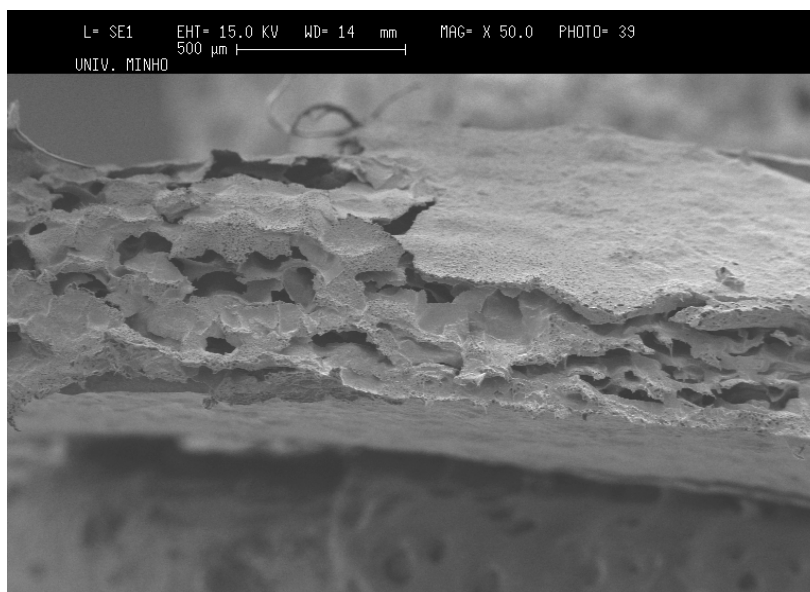


Figura 5.52 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 77/23, com 80µm 11

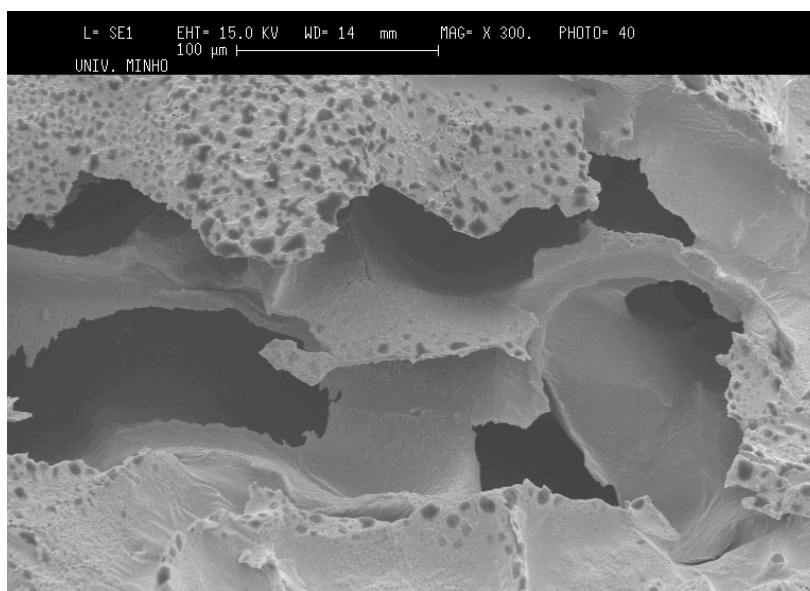


Figura 5.53 – Microestrutura, em corte, da malha de PVDF na relação 77/23, com 80µm

Na análise da superfície da amostra, figura 5.54, verifica-se que, apesar de ter uma cobertura do polímero, no interior está presente uma microestrutura regular, do polímero que atravessou a malha de poliamida, antes da sua remoção. Embora necessite de ser otimizada esta técnica, verifica-se que a estrutura apresenta algumas quebras ao longo da malha.

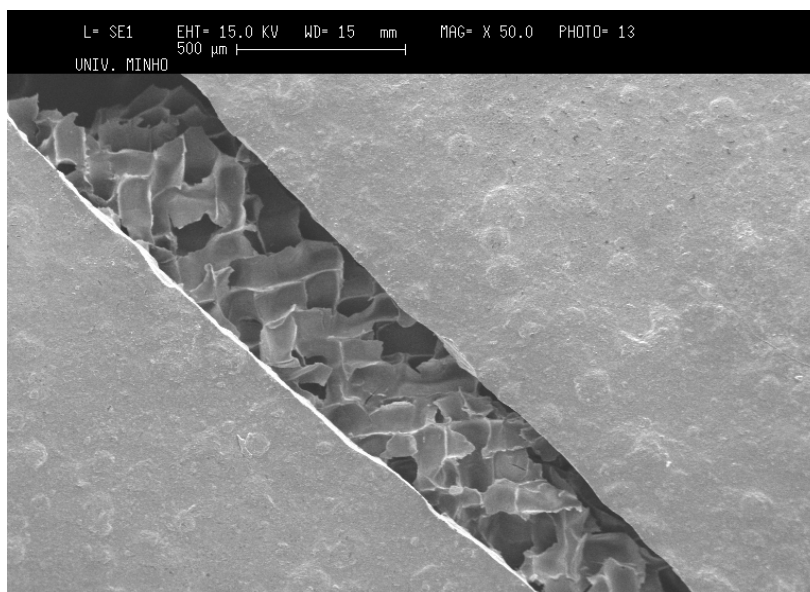


Figura 5.54 – Microestrutura, em superfície, da malha de PVDF na relação 77/23, com 80μm

Analisando todas as estruturas das malhas produzidas verifica-se que se consegue produzir uma malha tridimensional com porosidade elevada e interligada, com é visível nas figuras 5.43, 5.47, 5.51 e 5.53. No entanto, esta estrutura ainda não se apresenta como a estrutura da malha inicial, que lhe dá a forma, como é observável nas figuras 5.45, 5.48, 5.50 e 5.54, devido à pouca quantidade de polímero que preencheu a estrutura das malhas.

Atendendo às amostras analisadas, os melhores resultados são apresentados para as relações de 82/18 e 80/20 de DMF/PVDF. Pois, a estrutura destas amostras é mais idêntica à estrutura inicial da malha de poliamida, pela qual são criadas, como se verifica pelas figuras 5.43, 5.44, 5.46 e 5.48.

Algumas amostras não conseguiram produzir uma estrutura para se analisar essencialmente pela falta de polímero na malha.

Foi conseguido produzir *scaffolds* electroactivos na fase β tridimensionais e com poros interconectados, no entanto a técnica tem de ser optimizada. Para se optimizar terá de se controlar a intensidade da força a aplicar para se introduzir o polímero na malha, tornando a prensa manual, criada no âmbito deste trabalho, como porta amostras para numa prensa se realizar esse processo.

6. Conclusões

A temperatura e consequentemente o tempo de cristalização influenciam a microestrutura das amostras do PVDF em fase β . Assim, o tamanho da esferulite é tanto maior quanto maior foi a temperatura de cristalização. Como consequência, o tamanho do poro é tanto maior quanto menor for a temperatura de cristalização. Assim, é recomendável que se cristalizem as soluções a baixas temperaturas.

Com o método de introdução de partículas de PEO, para a preparação dos suportes porosos, que pretende que as partículas fiquem em suspensão pode concluir-se, que quanto mais concentrada for a solução menor será a velocidade de sedimentação e assim, os poros ficam uniformemente distribuídos. Atendendo à dificuldade que possa surgir na preparação da solução polimérica, devido à elevada viscosidade, sugere-se que se utilize um processo mecânico, em vez do agitador magnético, para uniformizar a solução com as partículas de óxido de polietileno.

Relativamente à percentagem em massa de PEO a utilizar para a criação de poros, os resultados mostram que se deve utilizar a percentagem de 50%, pois não existe uma grande diferença, satisfatória, no número de poros criados com 50 e 80%.

No estudo efectuado com várias relações de PVDF, com a introdução de 50% de PEO, verificou-se que quanto maior a concentração em massa do PVDF mais uniformemente ficam distribuídos os poros criados, pela extracção das partículas de PEO. Conclui-se também que este método poderá não ser viável se não se conseguir extrair na totalidade as partículas de PEO.

No método em que se utilizam as malhas de poliamida para criar poros conclui-se que é possível criar uma estrutura tridimensional com porosidade elevada, onde os poros estão interligados. A relação em que se obteve melhores resultados foi a de 82/18, nas malhas de 80 μ m, e 80/20, nas malhas de 150 μ m. O processo, ainda, tem de ser optimizado.

7. Trabalhos Futuros

No sentido de dar continuidade a este trabalho propõe-se como trabalhos futuros:

- Estudo do diâmetro dos poros criados na cristalização do polímero PVDF, com 50% de partículas de PEO, a temperaturas inferiores a 20°C;
- Optimização da técnica de introdução do polímero nas malhas de poliamida;
- Desenvolver um método de polarização das amostras porosas para aplicação como *scaffolds* electroactivos.

8. Referências Bibliográficas

- [1] Callegari, B., Dias, W. B., Análise da Interface Formada entre o Polifluoreto de Vinilideno (Piezoelétrico e Não Piezoelétrico) e o tecido Ósseo de Ratos, *Acta Ortopédica Brasileira* 12, 3, pp.160, 2004
- [2] Brighton, C.T., Friedenberg, Z.B., Black, J., Esterhai, J.L., Mitchell, J.E., Montique, F., Electrically Induce Osteogenesis: Relationship between Charge, Current Density, and the Amount of Bone Formed: Introduction of a new Cathode Concept, *Clin Orthop.* 161, pp. 122, 1981
- [3] Liebschner, M.A.K., Wettergreen, M.A., Topics in Tissue Engineering chapter 6, Rice University, Department of Bioengineering, 2003
- [4] Sader, M.S., Ferreira, M., Dias, M.L., *Polímeros* 16, 1, 2006
- [5] Klinge, U., Klosterhalfen, B., Ottinger, A.P., Junge, K., Schumpelick, V., *Biomaterials*, 23, pp.3487, 2002
- [6] Kawai, H., *Journal of Applied Physics*, vol. 8, pp. 975, 1969
- [7] Schieker, M., Seitz, H., Drosse, I., Seitz, S., Mutshler, W. *European Journal of Trauma*, pp. 114, 2006
- [8] Salthouse, T.N., Matagla, B.F., Some cellular effects related to implant shape and surface, in: Rubin, L.R. (Editor) *Biomaterials in reconstructive surgery*, EUA: Mosby Company, pp.40, 1983
- [9] Laroche, G., Marois, Y., Schwarz, E., Guidoin, R., King, M., Paris, E., Douville, Y., *Journal Biomed Mat Res.* 29, pp.1525, 1995
- [10] Paschoal, A.L., Estudo da viabilidade de aplicação do polímero piezoelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre osso cortical e placa de osteossíntese para estimulação de crescimento ósseo, São Carlos/SP, 2003
- [11] Liebschner, M.A.K., Wettergreen, M.A., Optimization of Bone Scaffold Engineering for Load Bearing Applications

- [12] Rodrigues, C.V.M., Serriecela, P., Linhares, A.B.R., Guerdes, R.M., Borojevic, R., Rossi, M.A., Duarte, M.E.L., Farina, M., *Biomaterials* 24, pp.4987, 2003
- [13] Gomes, M., A Bone tissue engineering strategy based on starch scaffolds and bone marrow cells cultured in a flow perfusion bioreactor, 2004
- [14] Woo, K.M., Jun, J.H., Chen, V. J., Seo, J., Baek, J.H., Ryoo, H.M., Kim, G. S., Somerman, M. J., Ma, P. X., *Biomaterials*, 28, pp.335, 2007
- [15] Gençsoy, B., *Bone Tissue Engineering*, consultada em 02 de Fevereiro de 2008 em: http://www.biomed.metu.edu.tr/courses/term_papers/Bone-Tissue-Engineering_gençsoy.htm
- [16] Hutmacher, D. W., *Biomaterials*, 21, pp.2529, 2000
- [17] Lu, L., Mikos, A.G., The importance of new processing techniques in tissue engineering, *MRS Bull* 21, pp.28, 1996
- [18] Maquet, V., Jerome, R., Design of macroporous biodegradable polymer scaffolds for cell transplantation, *Porous Mater Tissue Eng*, 250, pp.15, 1997
- [19] Whang, K., Healy, KE, Elenz, D.R., Nam, E.K., Tsai, D.C., Thomas, C.H., Nuber, G.W., Glorieux, F.H., Travers, R., Sprague, S.M., *Tissue Eng*, 5, pp. 35, 1999
- [20] Lovinger, A.L., *Developments in Cristalline Polymers*, D.C. Basset, London, 1982
- [21] Cárdenas-Concha, V. O., Campos, J. S. C. Protótipo de conversão de energia eléctrica utilizando o polímero PVDF- β , 2004
- [22] Zucolotto, V., Gregório Jr, R., Avlyanov, J., Mattoso, L. H. C., Influência de Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli (Fluoreto de Vinilideno)
- [23] Capitão, R. C., Gregório Jr., R., *Journal of Materials Science* 35, pp. 299, 2000
- [24] Capitão, R. C., Estudo Morfológico do PVDF e de Blendas PVDF/P(VDF-TrFE), Dissertação de Mestrado, Universidade de S. Paulo, 2002

- [25] Davies, G. T., Broadhurst, M. G., Mckinney, J. E., Collins, R. E., Journal of Applied Physics 49, 10, pp. 4992, 1978
- [26] Cestari, M., Gregório Jr., R., Journal of Materials Science: Part B: Polymer Physics 32, pp. 859, 1994
- [27] Nalwa, H. S., Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics C13, 4, pp. 341, 1991
- [28] Gupta, D. K., Ferroelectrics 3, pp. 75, 1981
- [29] Huang, X., Tyan, L., Tang, X. Z., Journal of Applied Polymer Science 92, pp. 3839, 2004
- [30] Ueno, E. M., Gregório Jr, R., Journal of Materials Science 34, pp. 4489, 1999
- [31] Heymans, N., ElMohajir, B. E., Polymer 42, pp. 5661, 2001
- [32] Sinézio, J. C. C., PhD, USP, 1990
- [33] History of Piezoelectricity, Piezo Systems Inc, consultada em 07 de Janeiro de 2008 em: <http://www.piezo.com/tech4history.html>
- [34] Mikos, A. G., Bao, Y., Cima, L. G., Ingber, D. E., Vacanti, J. P., Langer, R., J. Biomed. Mater. Res., 27, pp. 183, 1993
- [35] Mikos, A. G., Sarakinos, G., Leite, S. M., Vacanti, J. P., Langer, R., Biomaterials, 14, pp. 323, 1993
- [36] Jingyu Xi, Xinping Qiu, Jian Li, Xiaozhen Tang, Wentao Zhu, Liquan Chen, J. Power Sources, 157, pp. 501, 2006
- [37] Harris, L. D., Kim, B., Mooney, D. J., Journal Biomed Mater Res, 42, pp. 396, 1998
- [38] Hutmacher, D. W., Sittinger, M., Risbud, M. V., Trends Biotechnol., 22, pp. 354, 2004
- [39] Patist, C. M., Mulder, M. B., Gautier, S. E., Maquet, V., Jerome, R., Oudega, M., Biomaterials, 25, pp. 1569, 2004

- [40] McGlohorn, J. B., Holder, W. D. Jr., Grimes, L. W., Thomas, C. B., Burg, K. J., Tissue Eng., 10, pp.505, 2004
- [41] Mikos, A. G., Temenoff, J. S., J. Biotechnol., 3, pp.114, 2000
- [42] Chen, V. J., Ma, P. X., Biomaterials, 25, pp. 2065, 2004
- [43] Favis, B. D.; Chalifoux, J. P. - Polymer, 29, pp. 1761, 1988
- [44] Mekhilef, N., Verhoogt, H., Polymer, 37, pp. 4069, 1996
- [45] Chaput, S., Carrot, C., Castro, M., Prochazka, F., Rheol. Acta 43, pp. 417, 2004
- [46] Hatakeyama, T., Quinn, F. X., Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science, John Wiley & Sons Ltd, England, 1995
- [47] Gomes, M. C. A., Análise Térmica, Universidade do Minho, 2000
- [48] Wang, X. S., Li, X. G., Yan, D., J Appl Polym Sci 84, pp. 1600, 2002
- [49] SA, Viscosidade, consultada 21 de Janeiro de 2008 em: <http://stoa.usp.br/fap0181>
- [50] Teixeira, O.P.B., Cindra, J.L., Monteiro, M.A.A., Amarante, A.R.S. "Mecânica dos fluidos: algumas considerações sobre a viscosidade", XVI Simpósio Nacional de Ensino de Física, Brasil, 2005
- [51] Halliday D., Resnick, R., Fundamentals of Physics, 7ª Edição, 2005
- [52] Tipler P., Física, 5ª Edição, Vol. 1, Rio de Janeiro, 2006
- [53] Silva A. M. S., Salta, M. M., Reis, M. O. B., Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise de Raios X por Dispersão de Energia, LNEC, Lisboa, 1994
- [54] Sá, C. P. M., Introdução à Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise de Raios X, Curso promovido pelo CEUMP, Porto, 1991
- [55] Duval, A., Bouquillon, A., n.d., La Microscopie Électronique à Balayage, consultado em 04 de Julho de 2007 em: <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm#Introduction>

- [56] Kampf, G., Characterization of Plastics by Physical Methods, Hanser Publishers, Viena, 1986
- [57] Smith, W. F., Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais, 3ª Edição, McGraw-Hill, Amadora, 1998
- [58] Hetch, E., Óptica, McGraw-Hill, São Paulo, 1998
- [59] Masi, C. G., "Selecting an Optical Microscope", Test & Measurement World, Volume 8, No. 2, pp. 47, 1988.
- [60] Mustarelli, P., Quarterone, E., Tomasi, C., Magistris, A., Solid State Ionics 135, pp. 81, 2000
- [61] Mustarelli, P., Quarterone, E., Tomasi, C., Magistris, A., Solid State Ionics 152 - 153, pp. 347, 2002